

SÉRIE A : N° 226

N° D'ORDRE : 250

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

PHILIPPE DE ROTHSCHILD

1^{re} THÈSE. — Étude de quelques applications de la pulvérisation cathodique des métaux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 octobre 1931 devant la Commission d'examen

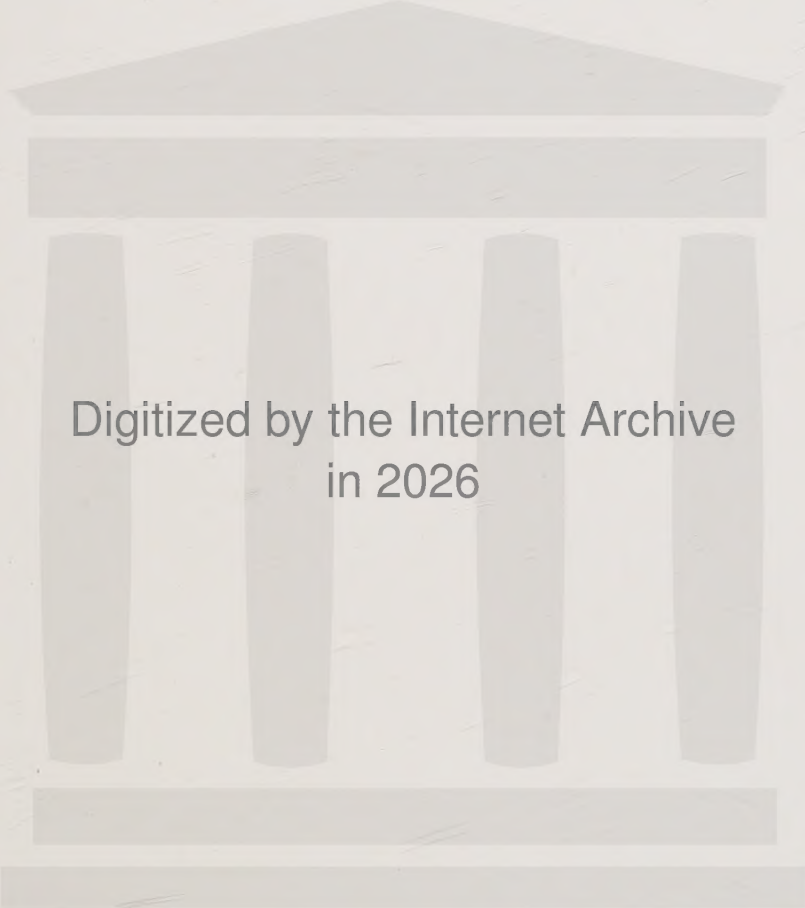
MM. J. PERRIN. *Président.*

A. COTTON
H. MOUTON } *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

1931



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A : N° 226
N° D'ORDRE : 250

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

PHILIPPE DE ROTHSCHILD

1^{re} THÈSE. — Étude de quelques applications de la pulvérisation cathodique des métaux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le octobre 1931 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. . . .	<i>Président.</i>
A. COTTON	} <i>Examineurs.</i>
H. MOUTON	

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

1931

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, professeur, Physique du globe.
Doyen honoraire... M. MOLLIARD.

Professeurs hono-
raires..... } H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

Émile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET.....	Électrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théories des trans- formations.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
Charles PÉREZ.....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Léon BERTRAND.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
Eugène BLOCH.....	Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE.....	Étude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN.....	Théories physiques.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
H. BÉNARD.....	Mécanique des fluides et expérimentale.
G. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.
A. DENJOY.....	Calcul différentiel et intégral.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).

E. PÉCHARD.....	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabilités et
A. GUILLET.....	Physique.		Phys. mathématiques
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	BÉGHIN.....	Mécanique théorique des
A. DEREIMS.....	Géologie.		fluides.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	Foch.....	Mécanique expérimentale
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.		des fluides.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
ROBERT-LÉVY...	Zoologie.	VILLEY.....	Mécanique physique et
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.		expérimentale.
E. DARMOIS.....	Physique.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
G. BRUHAT.....	Physique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des	PRENANT.....	Zoologie.
	êtres organisés).	P. JOE.....	Chimie générale.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD



A MONSIEUR LE PROFESSEUR COTTON

Membre de l'Institut

Professeur à la Sorbonne

INTRODUCTION

Les métaux en films minces obtenus par pulvérisation cathodique ou par vaporisation d'un fil dans le vide, peuvent rendre, dans les laboratoires surtout, de grands services.

Il suffit de rappeler quelques exemples de leurs applications : on les emploie constamment en optique pour la préparation de lames semi-métallisées d'interféromètres, de miroirs inaltérables (platine, iridium), de miroirs ayant un pouvoir réflecteur élevé dans certaines régions du spectre visible, infrarouge ou ultra-violet (argent, or, silicium).

Leurs propriétés électriques font utiliser les films métalliques comme résistances et pour la fabrication de piles thermoélectriques, de bolomètres et même de cellules photoélectriques.

Leur structure cristalline les a fait employer dans des recherches très importantes poursuivies tout dernièrement sur la diffraction des électrons.

* * *

Dans le présent travail, nous avons d'abord étudié en détail la possibilité d'une application des films métalliques à la photométrie, comme écrans neutres.

Nous avons repris les essais faits dans ce même laboratoire par de précédents auteurs. Les recherches de ceux-ci s'étant limitées à la réalisation de coins neutres pour le spectre visible seulement, nous avons étendu l'étude des propriétés des films au spectre ultra-violet, pour lequel on possède peu d'écrans commodes et parfaitement neutres.

Ayant eu besoin à certain moment de nos essais de films préparés par mélange de deux métaux, nous avons été amenés tout naturellement à faire des essais en employant des cathodes formées avec des alliages binaires.

L'étude de ces films mixtes n'ayant rien donné d'intéressant, nous avons étudié l'emploi de la pulvérisation cathodique pour la corrosion des échan-

tillons d'alliages destinés à la métallographie microscopique, emploi qui a été à peine étudié jusqu'ici.

*
* *

L'exposé du travail comprend trois parties :

1^o Étude de la formation de couches de métal dégradées dans l'appareil à pulvérisation, conduisant à la détermination des conditions à réaliser pour obtenir sur une lame de verre plane un film dégradé suivant une loi donnée;

2^o Étude de l'absorption des métaux pour les radiations ultra-violettes et recherche d'écrans neutres pour diverses régions de ce spectre ou pour toute son étendue;

3^o Corrosion des alliages par pulvérisation cathodique et son emploi en métallographie. Comparaison des résultats de cette méthode avec ceux donnés par la corrosion chimique.

Nous avons réduit au strict minimum, dans cet exposé, les parties documentaire et non expérimentale, qui feront ultérieurement l'objet d'une publication d'ensemble.

Les résultats sont représentés par de nombreuses courbes, et une partie seulement des métallographies obtenues est reproduite ici.

*
* *

C'est à M. le Professeur COTTON que je dois d'avoir toujours trouvé au Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne la plus encourageante hospitalité. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également son assistant, M. A. ANDANT, dont les connaissances et l'expérience m'ont été du plus précieux concours.

PREMIÈRE PARTIE

RÉPARTITION DES FILMS DANS L'APPAREIL A PULVÉRISATION.

COINS PHOTOMÉTRIQUES

Dans les mesures photométriques on a souvent besoin d'affaiblir un faisceau dans un rapport connu. Si ce faisceau est monochromatique, il est relativement facile de trouver des substances qui, prises sous des épaisseurs différentes, affaiblissent de façon bien continue et suivant une loi connue, bien définie. Ceci s'applique quel que soit le genre de radiation utilisée : visible, ultra-violette ou infrarouge.

Il n'en est plus de même si on cherche à affaiblir dans les mêmes proportions toutes les radiations composant un faisceau lumineux hétérogène. Telle substance qui convient pour certaines radiations ne permet pas d'affaiblir certaines autres selon la loi que l'on désire.

Pour les radiations visibles, les substances qui sont les plus employées comme affaiblisseurs photométriques sont le verre noir, dit « neutre » et la gélatine colorée au moyen d'encre de Chine incorporée dans la masse. En prenant des épaisseurs croissantes de ces substances, on fabrique des « coins photométriques » extrêmement commodes, car la loi de variation de leur absorption se détermine facilement.

Goldberg [3] a indiqué en 1911 le procédé le meilleur pour fabriquer de tels coins qui ont, depuis, pris son nom. Cette fabrication est délicate et la conservation des coins de gélatine est difficile. Aussi a-t-on cherché à remplacer le verre et la gélatine par une substance transparente aux radiations visibles, mais leur devenant opaque sous de faibles épaisseurs.

Les métaux en pellicules minces, comme on les obtient par pulvérisation cathodique ou par vaporisation, remplissent bien ces conditions.

La première étude de ces coins photométriques pour le spectre visible a été faite au Laboratoire du Professeur Cotton, à la Sorbonne, par M. Andant et M. Artigas. L'appareil utilisé a été décrit dans la *Revue d'Optique* [2]. Il comprend une cloche en verre de grandes dimensions posée sur une platine en verre par l'intermédiaire d'un joint de caoutchouc. Le vide est fait

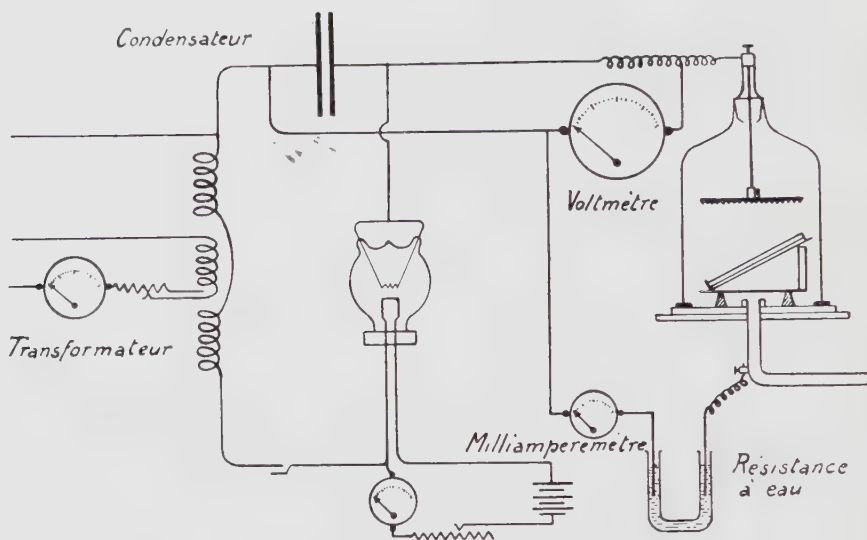


FIG. 1. — Schéma d'installation pour la pulvérisation cathodique.

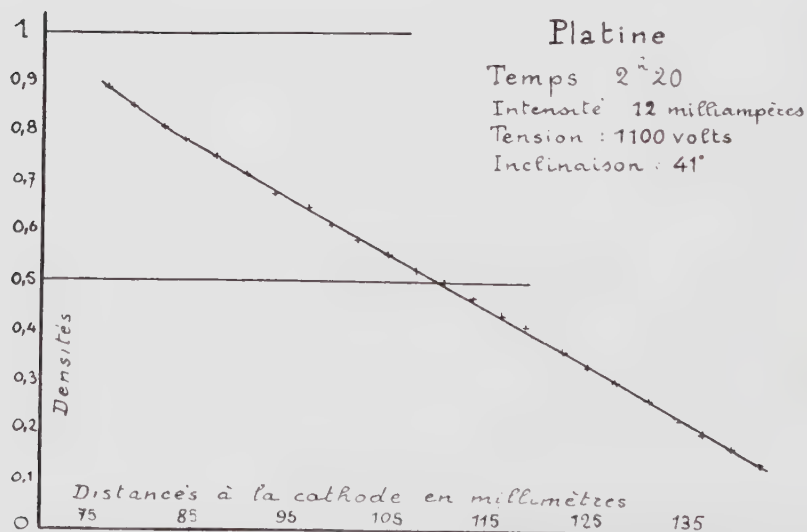


FIG. 2. — Variation de la densité optique de films de platine en fonction des distances à la cathode (d'après Artigas).

avec une pompe de Holweck et le courant de haute tension est fourni par un transformateur. On redresse le courant de pulvérisation au moyen d'un kénotron. L'ensemble de l'installation est représenté sur la figure ci-jointe (figure 1).

La lame de glace à métalliser est placée sur un support incliné constitué par une lame de verre plus large, qui évite l'altération des bords du coin ou l'irrégularité du dépôt. Le support et la lame appuient, par leur extrémité inférieure, contre le rebord d'une plate-forme métallique horizontale posée sur des supports isolants. L'inclinaison est donnée au moyen d'une cale en porcelaine que l'on peut déplacer à volonté sur la plateforme.

Si des lames de glace sont placées parallèlement à la cathode à des distances différentes, on constate que la densité des films obtenus varie en raison inverse de leur distance à la cathode, lorsque les distances sont comprises entre certaines limites qui dépendent des conditions électriques de la pulvérisation. On pouvait penser que cette loi reste vraie, quel que soit le nombre de lames placées en escalier et à la limite, pour une lame unique inclinée par rapport à la cathode, qui, elle, reste placée horizontalement.

L'étude des couches pulvérisées sur des lames inclinées montre qu'il en est bien ainsi; l'épaisseur de tels films varie de façon continue : une telle lame de métal mince dégradée est un « coin » identique aux coins dont nous avons parlé précédemment.

Au cours de l'étude préliminaire de ces coins, on faisait varier l'inclinaison des lames ainsi que leur distance à la cathode. Malheureusement, cette inclinaison était assez mal déterminée.

Une fois le film déposé sur la lame de glace, on mesurait sa densité optique pour des points situés au milieu de la lame sur des droites parallèles aux grands bords du coin. Dans un article de la *Revue d'Optique* [2], Artigas a donné la courbe de variation de cette densité en fonction de la distance des points correspondants à la cathode (fig. 2).

Cette courbe est formée de segments de droite dont le nombre varie selon l'inclinaison de la lame sous la cathode, et qui forment une ligne brisée dont la concavité est tournée vers la région des densités croissantes. Les segments de droite sont d'autant plus longs que le bord supérieur de la lame s'éloigne davantage de la cathode. Pour une inclinaison d'environ 40°, les points anguleux de la courbe sont moins nombreux et la concavité moins accusée ; c'est le cas de la figure.

Si, en conservant à la lame cette inclinaison, on fait varier la distance du bord supérieur du coin à la cathode, on peut arriver à obtenir, pour une distance de 75 millimètres, une portion irrégulière de moins de 15 milli-

mètres et un dégradé parfait, sur une longueur de 10 centimètres. Avec une durée de pulvérisation d'environ deux heures, et un courant d'intensité de 12 mA., la densité maximum du coin est de l'ordre de l'unité.

Un autre travail sur la préparation de coins photométriques en platine a été publié en 1929 par H. Kiele et H. Siedentopf [5]. Ces auteurs ont étudié des films de platine cathodique déposés sur des lames de quartz de 1 millimètre d'épaisseur.

Les études des transparences faites en lumière visible monochromatique par différentes méthodes (observation visuelle, cellule photoélectrique, pile thermoélectrique), ont montré que les films d'épaisseur moyenne (transparence comprise entre 5 pour 100 et 35 pour 100) sont nettement moins neutres que les plus minces ($T > 40$ pour 100), et que les plus épais ($T < 5$ pour 100). Le maximum d'écart de la neutralité semble se produire vers la transparence 15 pour 100 environ, pour le domaine de longueurs d'onde étudiées, qui s'étend de 6.500 à 4.000 Å.

*
* * *

Comme suite aux recherches d'Artigas, qui avaient montré la possibilité d'obtenir des films métalliques dégradés, nous avons entrepris une étude systématique de la formation de coins par pulvérisation cathodique.

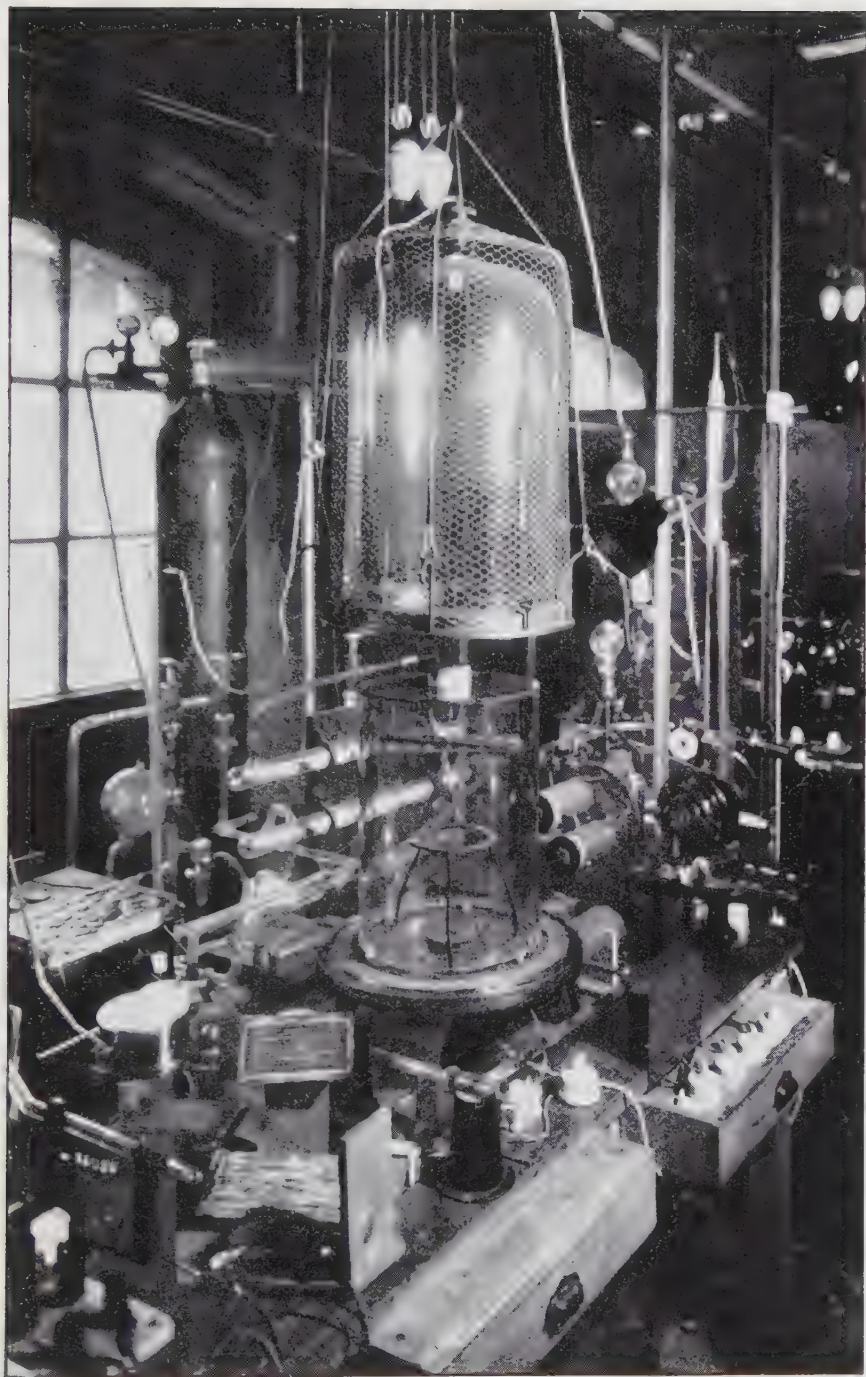
Les pulvérisations ont été faites dans l'appareil installé au Laboratoire par M. Andant. Cet appareil a été décrit dans la *Revue d'Optique* [1]. Il est représenté sur la figure 3. Rappelons qu'il comprend une très grande cloche en verre mastiquée dans une monture en bronze rodée reposant sur une platine en bronze. Le vide est fait avec une pompe à mercure de Gaede, et une pompe préliminaire à huile. Le courant de pulvérisation est celui d'un transformateur à 3.000 volts, redressé au moyen d'une lampe de T. S. F. de 250 watts. Cet appareil convenait parfaitement, par suite de ses grandes dimensions, pour nos recherches sur les coins, qui nécessitent une distance assez grande entre la cathode et l'anode.

L'hydrogène employé dans la plus grande partie de nos recherches était du gaz commercial ayant barboté dans de l'acide pyrogallique, puis desséché sur de l'anhydride phosphorique.

*
* * *

Le problème à étudier était le suivant : étant donnée une cathode plane horizontale, comment faut-il placer au-dessous d'elle une lame de glace pour obtenir un film dégradé dont la densité optique varie le long du coin suivant une loi connue ?

Cette loi peut être absolument quelconque, mais il est plus commode,



Cliché Fréon.

FIG. 3. — Appareil de pulvérisation cathodique du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

pour employer le coin, qu'elle soit linéaire. C'est la recherche des conditions donnant cette dernière loi qui a le plus retenu notre attention.

Pour faire varier dans des conditions bien définies l'inclinaison de la lame par rapport à la cathode, nous avons employé le dispositif suivant.

A une lame de glace épaisse est soudé au silicate un tube de verre qui s'emboîte sur une tige également en verre fixée à un support : l'ensemble forme

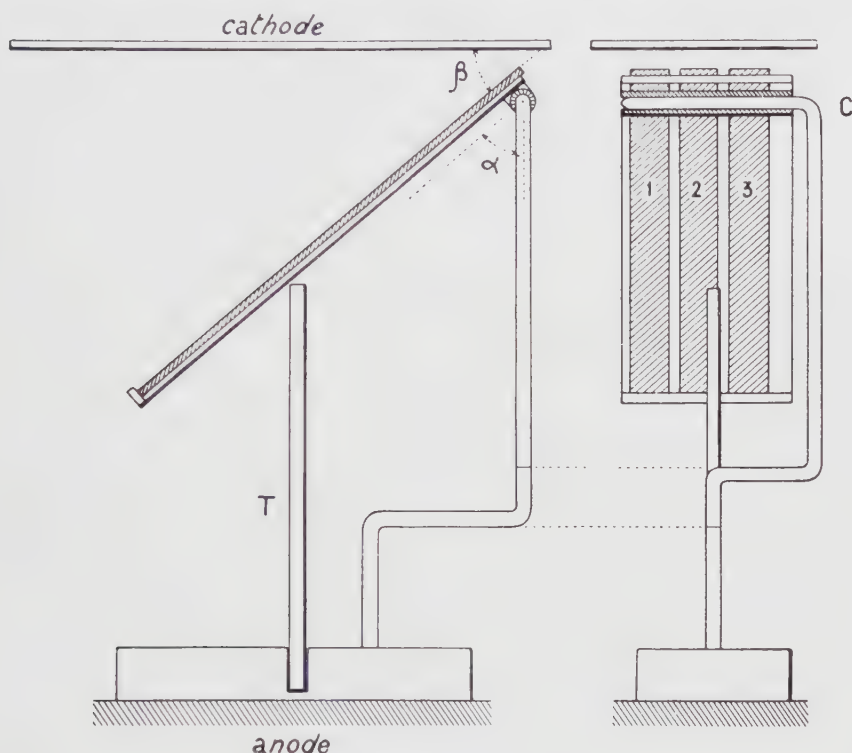


FIG. 4. — Support pour la préparation de films métalliques dégradés.

charnière. Les diverses inclinaisons de cette glace s'obtiennent au moyen de tiges de différentes longueurs, que l'on place dans un trou du support; la longueur de chacune fait connaître l'angle correspondant (fig. 4).

Sur la plaque de glace, on pose les lames de verre qui recevront le film métallique; ces lames sont en bonne glace mince, et soigneusement polies et nettoyées avant usage. On obtient ainsi plusieurs coins identiques (en général, trois). L'angle que l'on mesure est l'angle β de la cathode avec les

lames. Les dimensions de ce support ont été prises les plus petites possibles pour perturber au minimum le champ électrique dans la cloche à pulvérisation.

Pour obtenir deux coins rigoureusement semblables, on emploie deux glaces de même longueur, opposées par une extrémité et placées symétriquement sous la cathode. L'inclinaison se détermine à partir de la longueur des glaces (fig. 5).

Les glaces employées dans cette étude ont les dimensions suivantes : longueur : 22 centimètres; largeur : 2,5 centimètres; épaisseur : 2 millimètres.

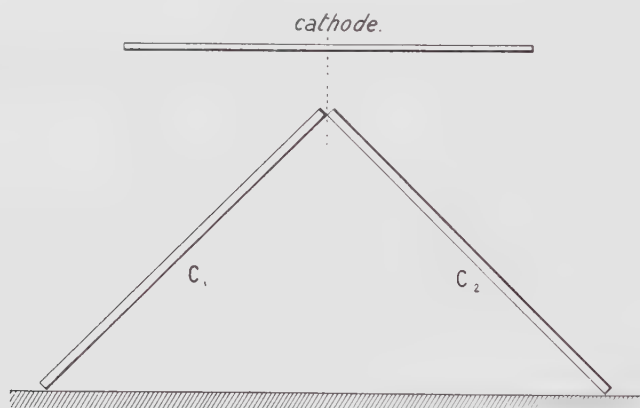


FIG. 5. — Dispositif pour obtenir deux coins identiques.

La cathode utilisée est formée par une lame de mica sur laquelle est tendu en lignes parallèles un fil de platine. La cathode mesure 18 centimètres sur 10 centimètres.

Préparation des coins. On choisit la tige qui donne l'inclinaison voulue et on place sur la glace-support les trois lames devant recevoir le dépôt. Ces lames ont été nettoyées à l'eau régale, à l'ammoniaque, puis à la potasse alcoolique et rincées à l'alcool.

La cathode est placée au-dessus des lames à une distance connue et mesurée.

On fait dans l'appareil un vide très poussé, puis on fait rentrer de l'hydrogène sous quelques centimètres de pression; on refait le vide et on recommence deux ou trois fois ces rinçages à l'hydrogène. Après avoir amené la

pression à la valeur voulue (au-dessous du dixième de millimètre), on fait passer le courant de pulvérisation, mais en sens inverse du sens normal de pulvérisation, ceci pour faciliter le départ des gaz occlus dans les électrodes.

On inverse enfin le sens du courant et on fait la pulvérisation en maintenant soigneusement constantes les conditions de vide et de courant. Ceci est indispensable pour permettre une bonne comparaison des résultats.

Trois séries de pulvérisations ont été faites avec des temps identiques égaux pour chaque série à une, deux et trois heures.

Après la fin de la pulvérisation, les lames métallisées restent dans le vide pendant 48 heures, pour éviter le refroidissement brusque qui se produirait si on ouvrait la cloche de suite après l'expérience et qui provoquerait des modifications dissemblables des films.

Quand on passe d'une expérience à la suivante, il faut nettoyer soigneusement à l'eau régale chaude les diverses parties du support en verre, qui se platinent quelque peu en même temps que les lames de glace, et qui donneraient d'une fois à l'autre des répartitions différentes du champ électrique et par conséquent des résultats moins comparables.

Les films de platine obtenus sont très brillants et gris par transparence. Comme ils sont très fragiles pendant les premières semaines, après leur préparation, on les conserve à l'abri de la poussière et des vapeurs corrosives dans des dessiccateurs, en présence d'anhydride phosphorique.

Pour mesurer les densités en des points connus des films, on trace sur ceux-ci, avec une pointe fine, des traits équidistants numérotés. Nous avons trouvé que la division en centimètres est très commode dans ce but.

Pour faire l'enregistrement des densités au microphotomètre de Chalonge et Lambert, il faut prendre certaines précautions.

Ce qui nous intéresse ici, c'est la transmission brute du film, c'est-à-dire le rapport de l'intensité de la lumière émergente à celle de la lumière incidente. Cette lumière incidente est affaiblie à son passage dans le film et son support pour plusieurs raisons : réflexion sur la surface métallique, absorption par le film et absorption par le verre. Toutefois, ce dernier facteur est négligeable par rapport aux autres.

Dans la mesure de la densité optique du film, il faut donc se placer le plus exactement possible dans les conditions d'utilisation de celui-ci.

Il est évident qu'avec un film de métal dégradé, on ne peut employer un faisceau lumineux de grande section, ou tout au moins large par rapport à sa longueur. En effet, les densités varient dans le sens de la grande longueur du film, mais restent les mêmes sur une droite perpendiculaire à celle-ci. Le faisceau qui traversera le film devra donc être étroit, mais long, et couvrir la plus grande partie de la largeur du film.

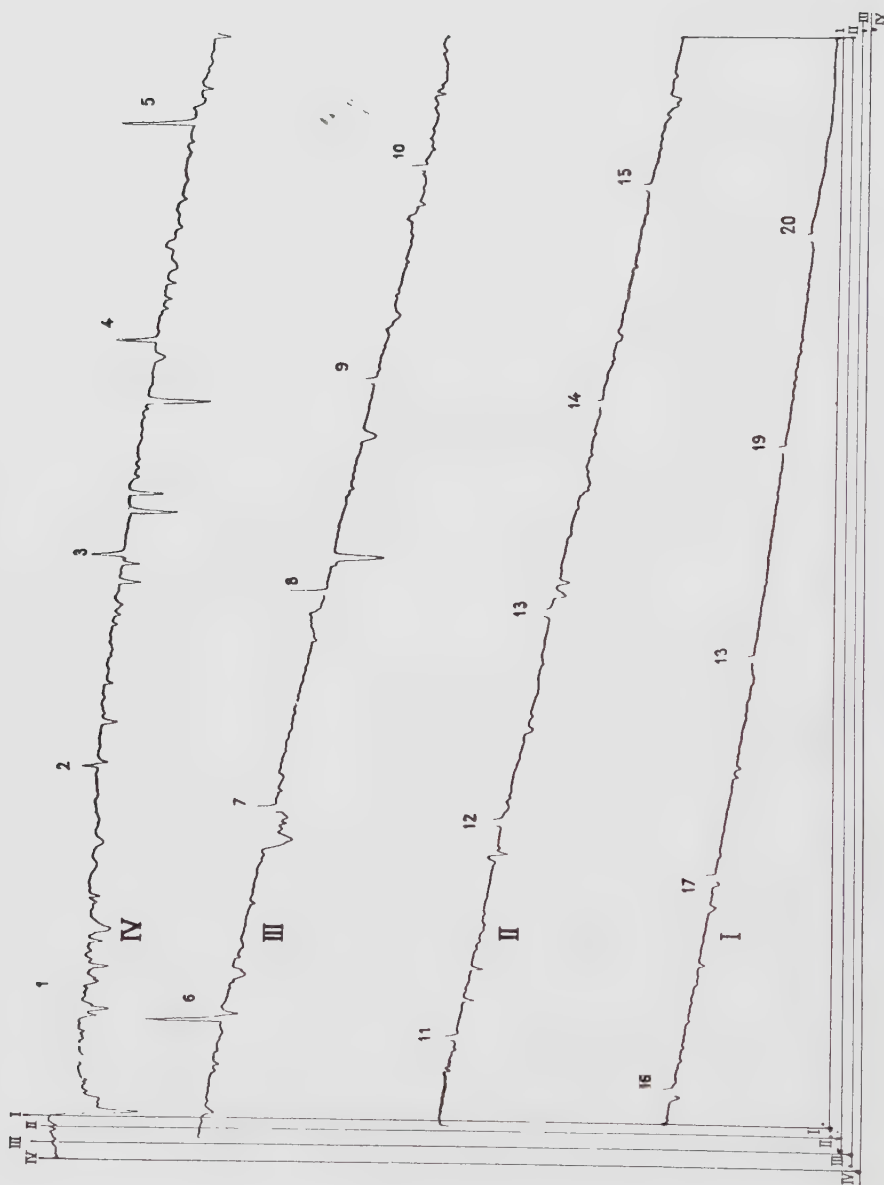


FIG. 6. — Reproduction des enregistrements microphotométriques d'un coin en platine.

Le dispositif du microphotomètre enregistreur permet facilement cette réalisation : on forme une image de la fente du microscope ayant environ un demi-millimètre de largeur sur 1 centimètre de longueur.

L'inclinaison du faisceau sur la surface du film n'est pas non plus indifférente : on doit s'astreindre à faire tomber le faisceau bien perpendiculairement à la surface du film.

L'enregistrement d'un même film peut se faire en quatre fois sur une même feuille de papier photographique, ce qui est commode pour la comparaison des mesures. La figure 6 montre un tel enregistrement : les crochets brusques des courbes correspondent aux traits de repère tracés à la pointe sur le film : ils permettent l'étalonnage du coin. Cette méthode présente un grand avantage sur l'emploi du microphotomètre non enregistreur qu'avait utilisé Artigas, car elle donne la courbe continue de variation de la densité le long du film.

Une fois les densités enregistrées, on peut construire deux sortes de courbes de variations :

1° Variation de la densité optique du film en fonction des distances à la cathode ;

2° Variation de la densité en fonction des longueurs mesurées sur le coin. C'est cette variation qui est intéressante au point de vue pratique.

I. — Variation de la densité des films en fonction des distances à la cathode

Nous avons adopté cinq inclinaisons des lames-soutiens par rapport à la cathode : 18°, 30°, 40°, 50° et 60°. Au-dessous de 18°, on se rapproche du cas d'un support parallèle à la cathode. Pour les angles supérieurs à 65°, les résultats que l'on obtient sont irréguliers et incertains.

Tous les résultats obtenus sont groupés dans les graphiques des figures 7, 8 et 9, où sont portées en abscisses les distances des divers points du film à la cathode et en ordonnées les densités optiques correspondantes déduites des enregistrements au microphotomètre. Sur les graphiques, on a indiqué comme origine des distances à la cathode la parallèle à celle-ci passant par le sommet du coin et située à environ 30 millimètres de la cathode : les vraies distances du film à la cathode sont donc celles indiquées sur les graphiques, mais qu'il faut augmenter de 30 millimètres.

Toutes les conditions de pulvérisation sont les mêmes ; seuls les temps de pulvérisation sont changés : ils passent de une à deux, puis à trois heures.

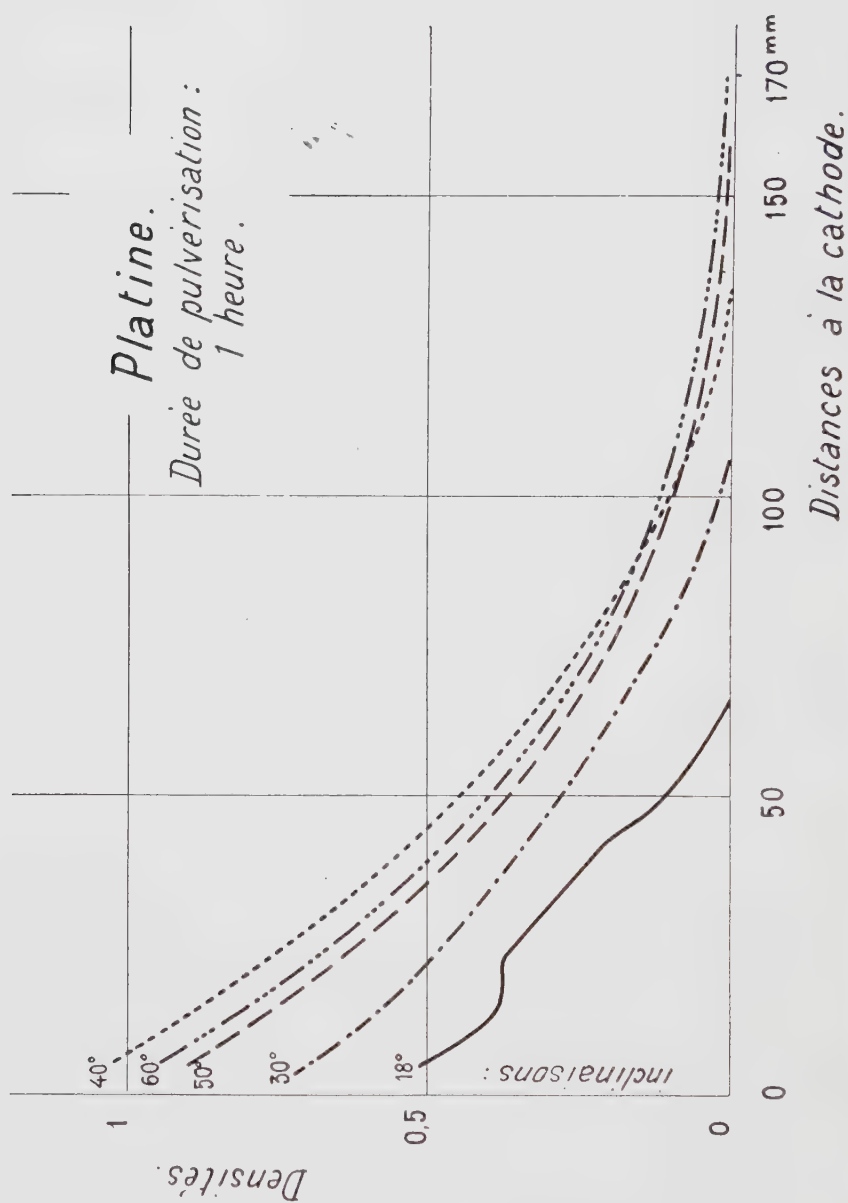


FIG. 7. — Variations de la densité optique avec la distance à la cathode (durée de pulvérisation : une heure).

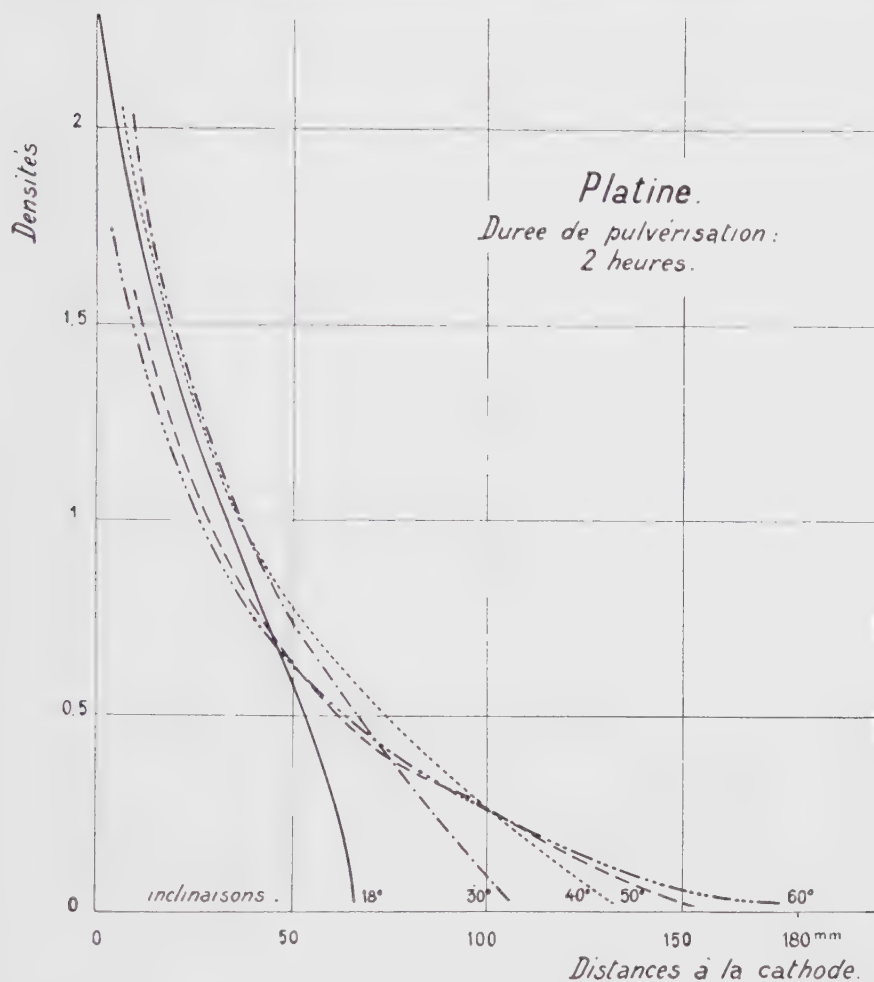


FIG. 8. — Variations de la densité optique avec la distance à la cathode (durée de pulvérisation : deux heures).

A première inspection des courbes, on constate d'abord que les densités optiques des films ne varient pas linéairement avec les durées de pulvérisation : quand les temps doublent, les densités ne doublent pas.

Pour la pulvérisation de une heure, comme pour les autres, la courbe correspondant à l'inclinaison de 18° est irrégulière : l'influence de la limite de l'espace obscur se fait sentir sur une grande longueur du film.

Le faisceau de courbes le plus régulier est celui obtenu pendant une

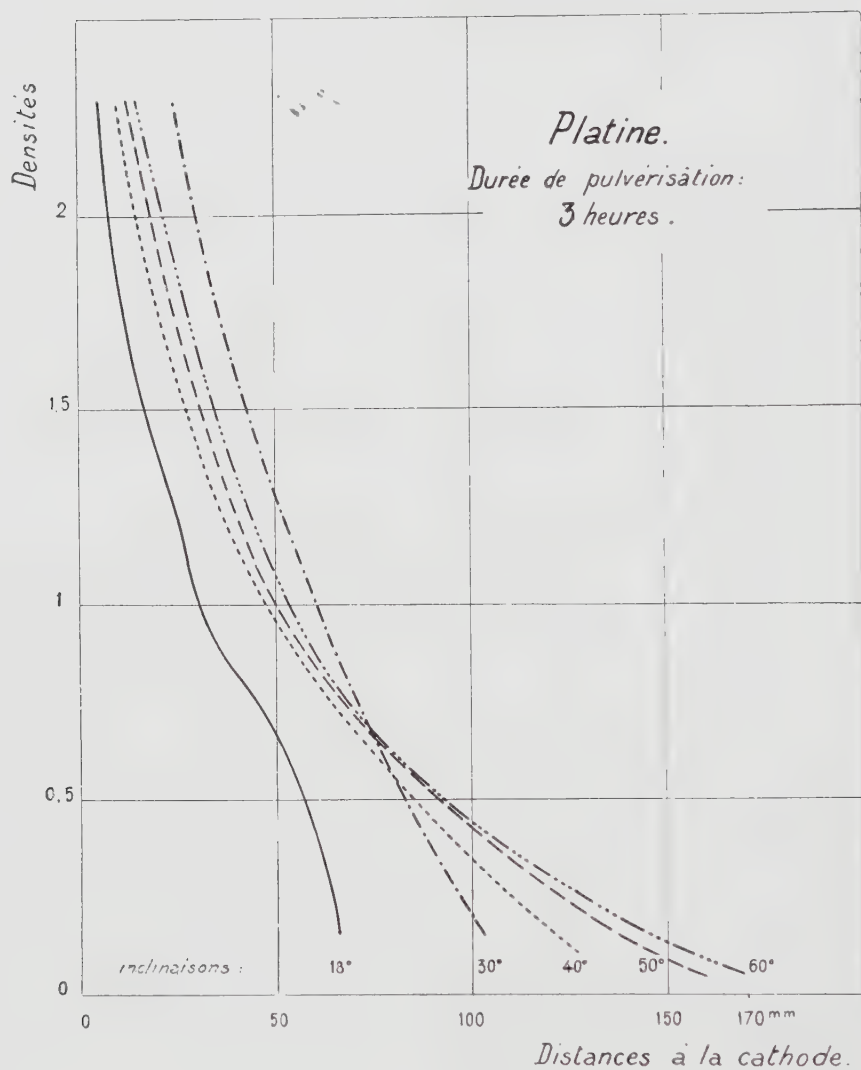


FIG. 9. — Variations de la densité optique avec la distance à la cathode (durée de pulvérisation : trois heures).

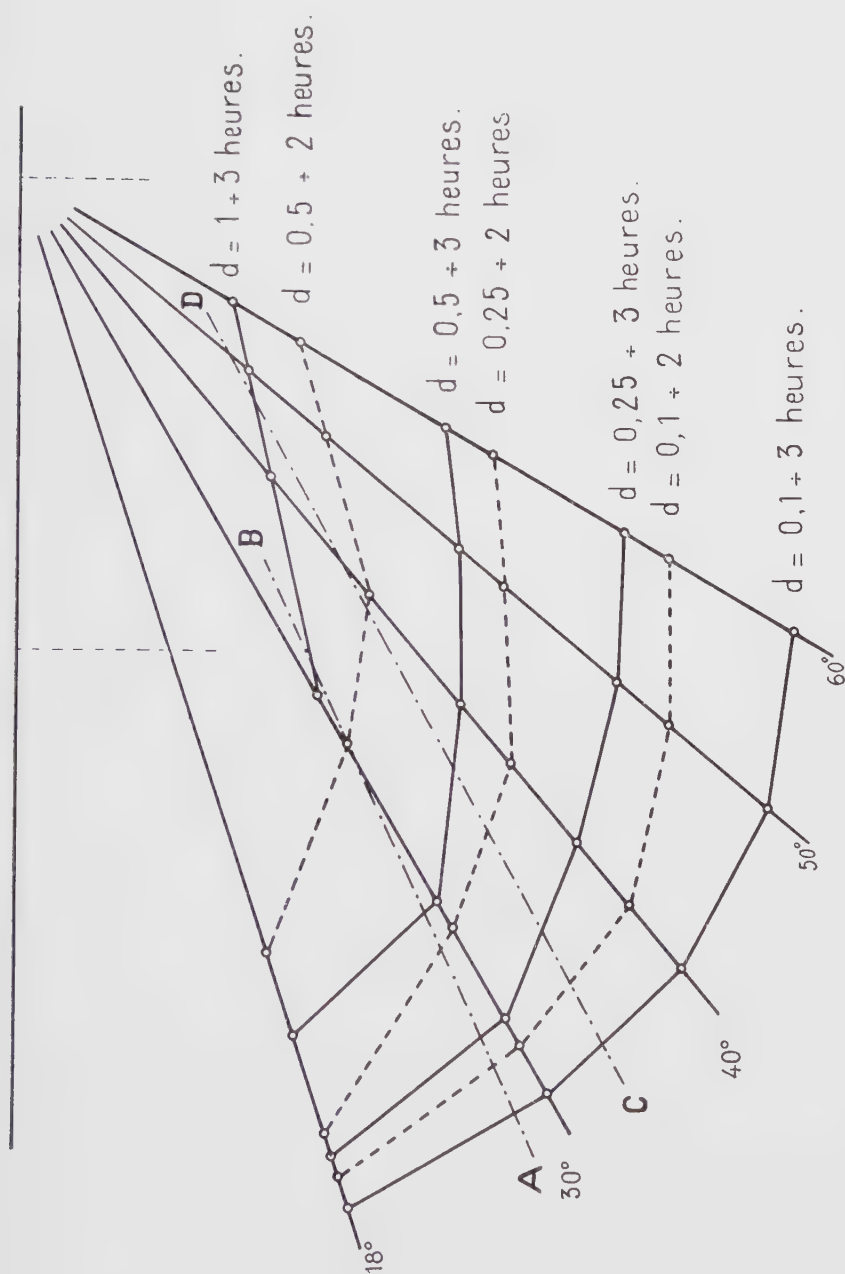


FIG. 10. — Répartition des densités optiques des films selon les inclinaisons du support.

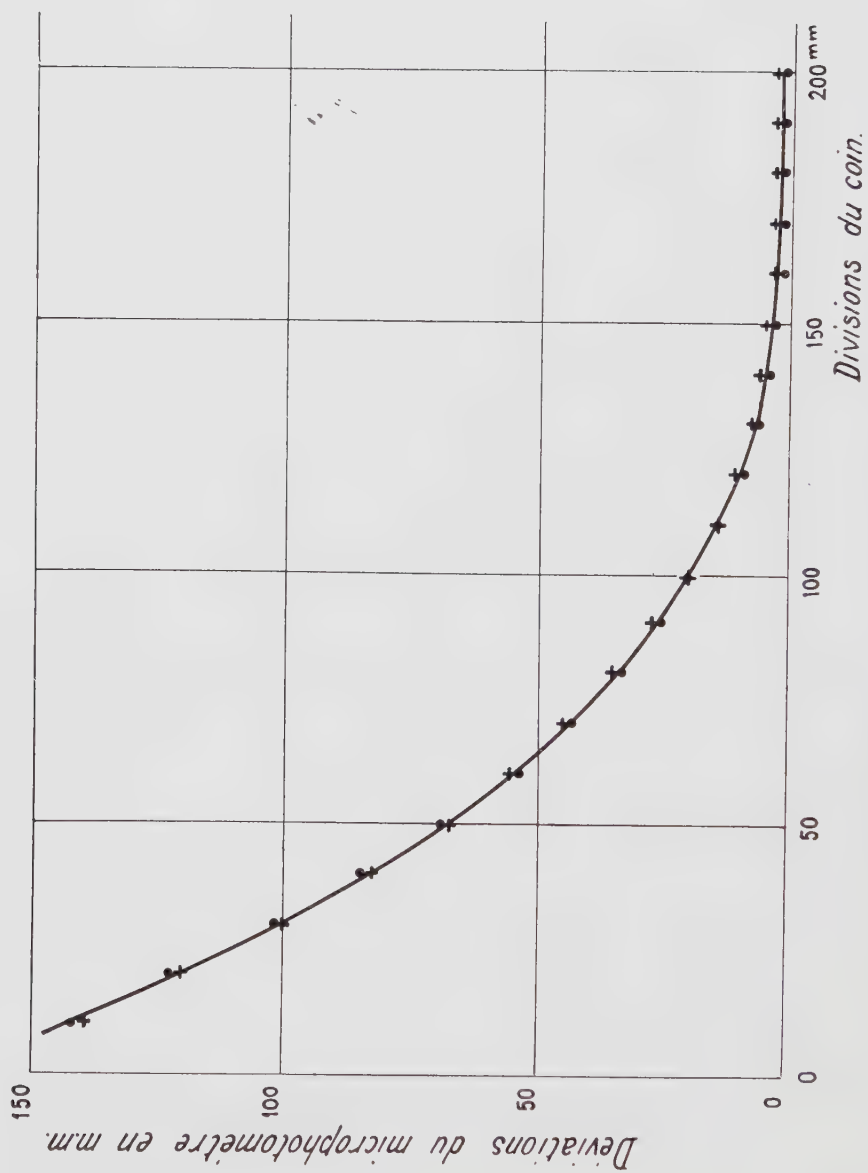


FIG. II. — Courbes de variation des densités de deux coins préparés ensemble.

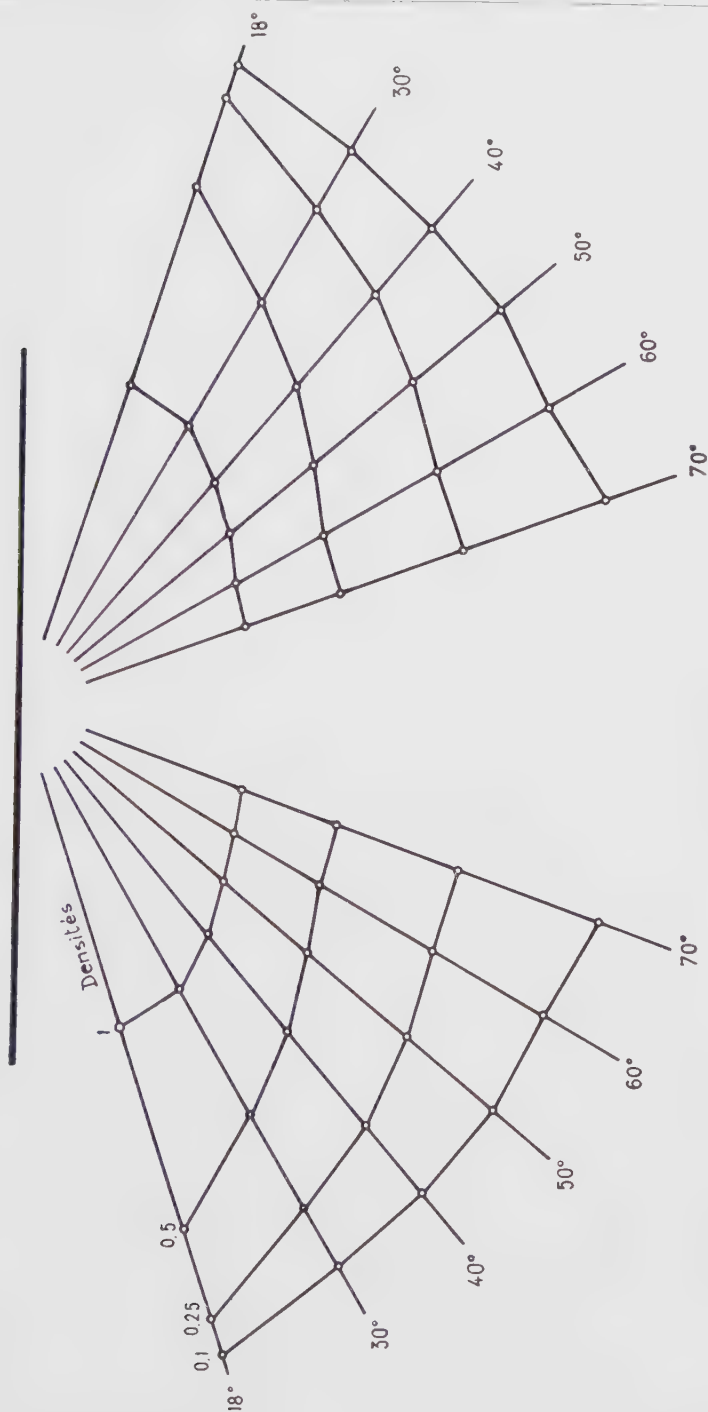


FIG. 12. — Répartition des densités optiques des films selon les inclinaisons (cas de deux lames).

pulvérisation de deux heures; on remarquera que les films obtenus avec les inclinaisons 18° et 30° sont les plus réguliers.

La meilleure utilisation de ces résultats consiste à construire un ensemble de courbes en portant par rapport à la trace de la cathode, les points qui, pour une même durée de pulvérisation, ont la même densité optique (fig. 10).

Ces points devraient se trouver sur des droites parallèles à la cathode, s'ils pouvaient être déterminés avec une cathode ayant des dimensions infiniment grandes par rapport à celles de la lame-support, et de telle façon que les supports des films ne modifient pas le champ et la répartition des particules pulvérisées. La répartition des densités est symétrique par rapport à l'axe de la cathode pour les distances assez grandes; au voisinage de celle-ci, les courbes sont irrégulières et montrent que, bien que l'on se trouve en dehors de l'espace obscur, une perturbation se produit encore, au-dessous de la limite de celui-ci.

Si on place au-dessous de la cathode deux glaces inclinées suivant le schéma de la figure 5, on obtient deux coins identiques. La symétrie de la pulvérisation est parfaite ainsi que le montre la figure 11 où sont reproduits les enregistrements microphotométriques de deux coins obtenus comme il vient d'être dit. Les cercles correspondent au coin de droite. C_2 et les croix à celui de gauche C_1 .

En construisant un graphique analogue à celui de la figure 10, avec les résultats donnés par les deux coins pulvérisés ensemble et symétriquement, on constate (fig. 12) que les courbes qui sont les lieux d'égaux densités, ont la même allure que celles établies précédemment, et qu'elles sont rigoureusement symétriques par rapport à l'axe de la cathode. Celle-ci se trouvait à 30 millimètres de l'arête du dièdre fermé par les deux coins dans cette expérience.

Ces courbes ont très sensiblement la forme d'ellipses dont les foyers seraient les deux extrémités de la cathode, au moins pour les courbes de plus faible densité (par exemple 0,1 et 0,25).

II. — Variation de la densité des films en fonction des longueurs du coin.

Si on porte en abscisses les divisions d'une graduation équidistante tracée sur le coin (pratiquement en centimètres), et en ordonnées les densités optiques correspondantes, on obtient les courbes qui définissent le coin (fig. 13, 14, 15).

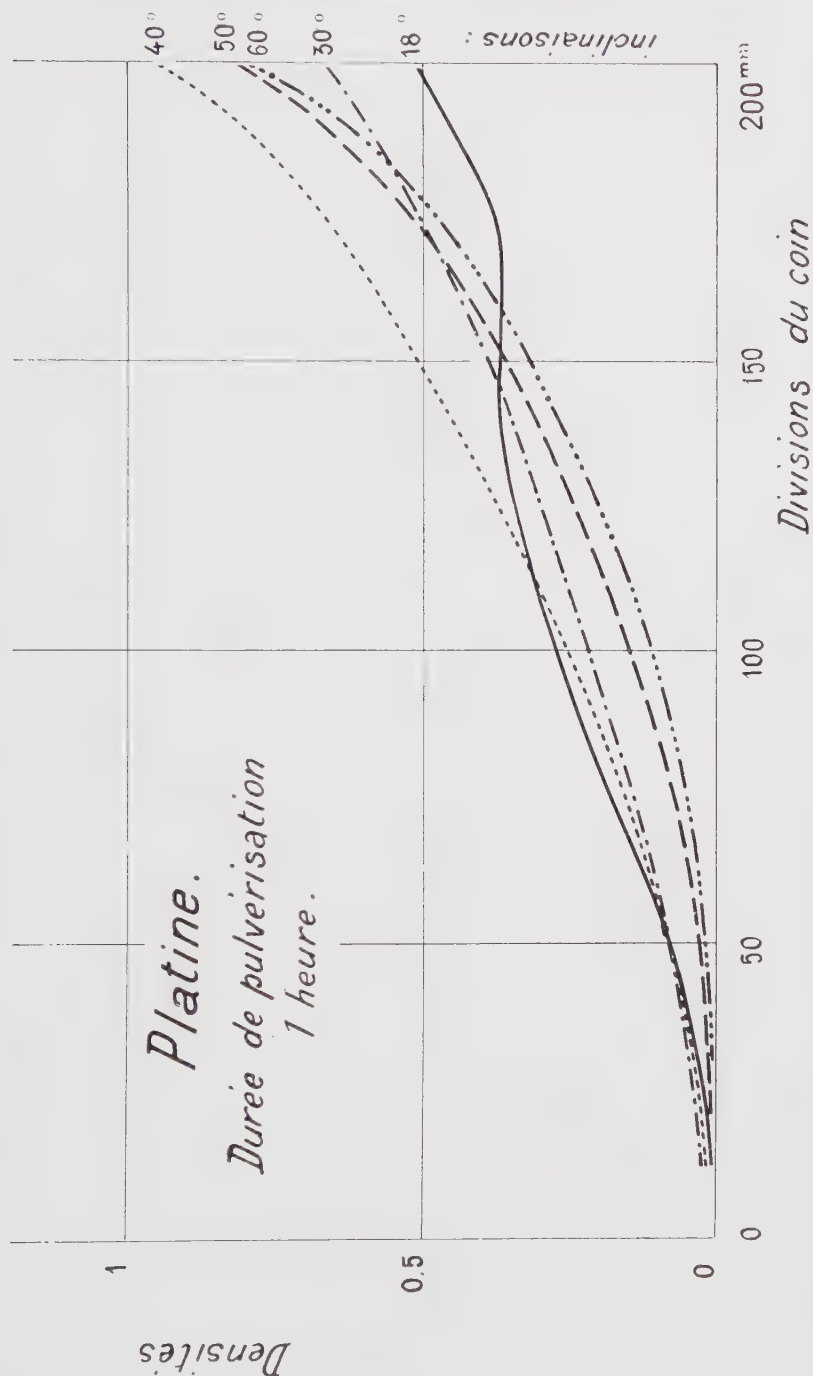


FIG. 13. — Variations de la densité optique en fonction des longueurs du coin (durée de pulvérisation : une heure).

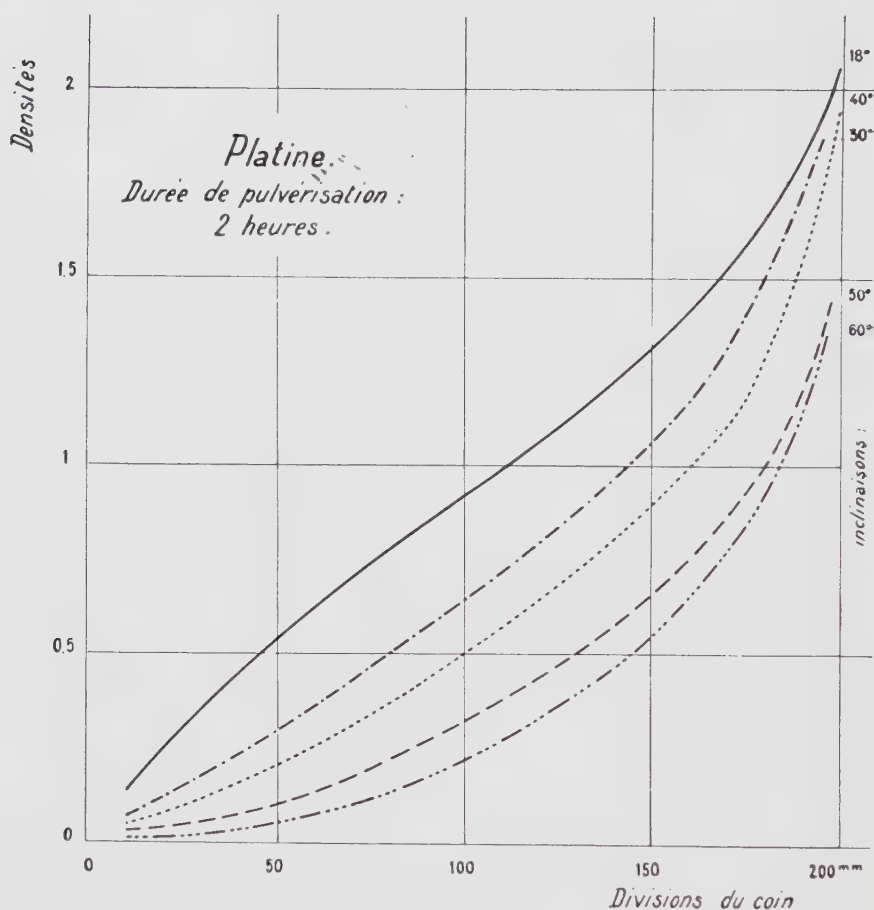


FIG. 14. — Variations de la densité optique en fonction des longueurs du coin (durée de la pulvérisation : deux heures).

Comme précédemment, les courbes correspondant aux inclinaisons 18° et 30° sont irrégulières et se distinguent nettement des autres, sauf dans le cas de la pulvérisation de deux heures, où elles s'adaptent assez bien à l'ensemble du faisceau de courbes.

Les coins peuvent être utilisés dès qu'on connaît la courbe de répartition des densités. Mais si on veut avoir un coin pour lequel la densité varie linéairement avec les distances mesurées dessus, il faut chercher quelle position doit occuper la lame-support par rapport à la cathode placée horizontalement.

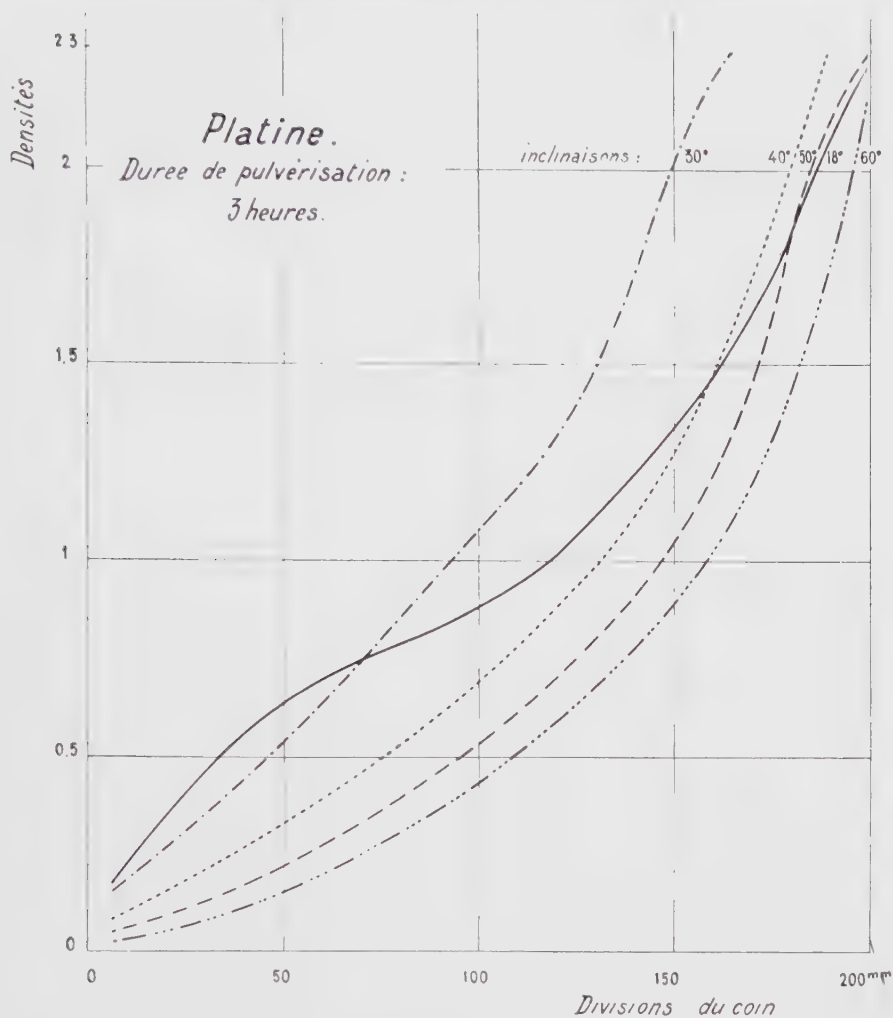


FIG. 15. — Variations de la densité optique en fonction des longueurs du coin (durée de pulvérisation : trois heures).

Cette détermination est facile avec le graphique de la figure 10. Les droites AB et CD de ce graphique sont telles que les densités optiques s'y répartissent très sensiblement linéairement. Si donc on place sous la cathode une lame de glace occupant une position telle que AB ou CD soient sa projection sur le plan vertical, on obtiendra sur cette lame un dépôt remplissant les conditions désirées pour servir comme coin photométrique à loi linéaire.

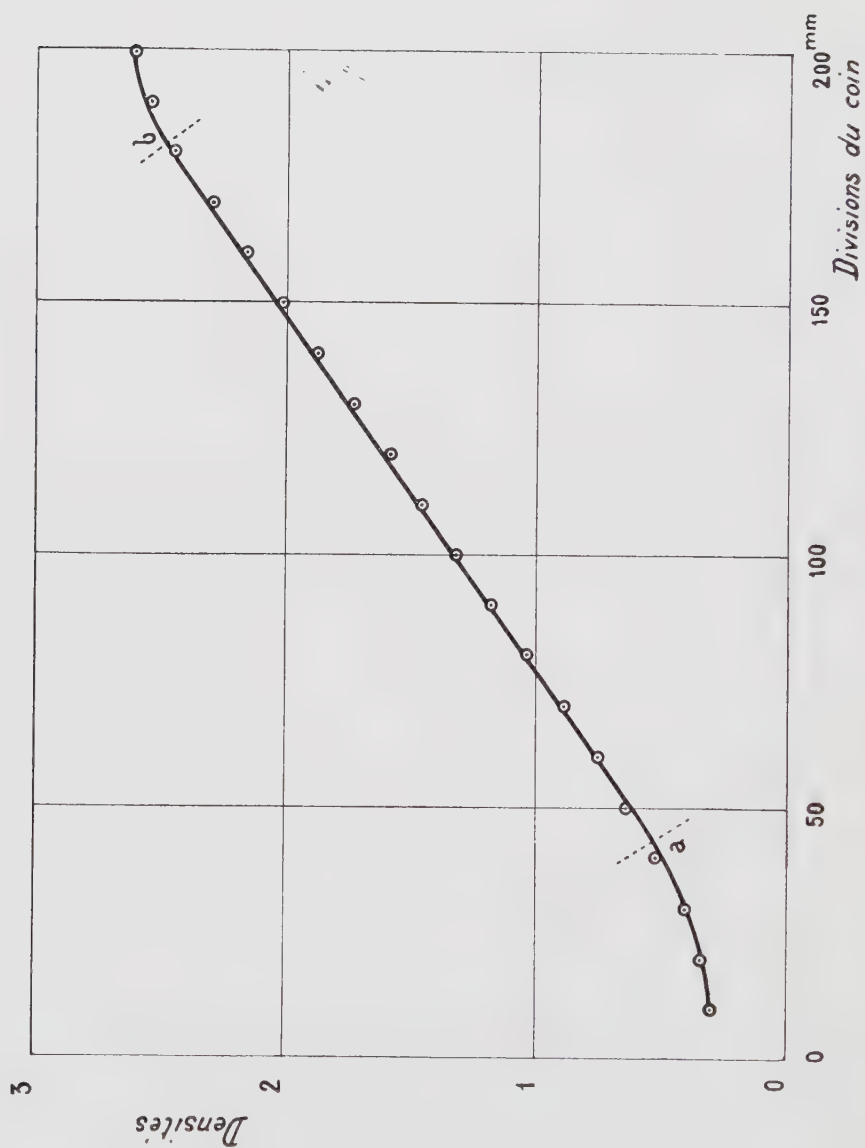


FIG. 16. — Variation linéaire des densités d'un coin de platine cathodique.

La figure 16 représente la courbe d'un coin obtenu de cette façon : on voit que la variation est bien linéaire sur une longueur de 17 centimètres. Les extrémités ne suivent plus la loi et quelles que soient les positions respectives de la lame et de la cathode, nous n'avons jamais pu supprimer les courbures des extrémités de la droite. En plus de la répartition particulière des particules projetées dans ces régions, doivent intervenir les influences des bords de la lame-support, influences analogues à celles maintes fois observées par les expérimentateurs qui ont étudié la pulvérisation cathodique.

On pourrait arriver à supprimer les défauts des extrémités du coin au moyen d'artifices.

En effet, comme le dépôt est trop épais à une extrémité du coin et pas

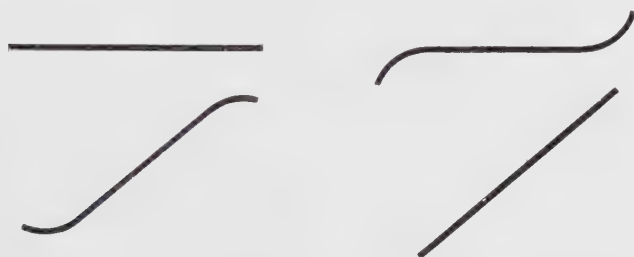


FIG. 17. — Artifices pour préparer des coins à variation de densité linéaire.

assez à l'autre, on pourrait rapprocher la lame-support de la cathode d'un côté et l'éloigner de l'autre, suivant le schéma de la figure 17. Ceci serait possible avec une cathode formée d'une lame de platine, mais pas avec les cathodes en mica portant un fil. De même, on pourrait incurver une lame de verre mince, du genre des lames couvre-objet de microscope. Nous avons fait de tels essais, mais la difficulté qu'ils présentent n'est pas compensée par les avantages qu'ils peuvent donner. Il est bien suffisant de faire un coin dans le genre de celui ayant donné la courbe de la figure 16 et de supprimer les deux extrémités inutilisables.

Nous avons réalisé au laboratoire un montage commode des coins photométriques. M. Huetz, mécanicien, a construit un dispositif permettant de déplacer parallèlement l'un devant l'autre deux coins platinés préparés en même temps et ayant donc la même loi de variation de la densité. Une double crémaillère fait glisser les deux coins de façon telle que les parties les moins denses de l'un vont au-devant des parties semblables de l'autre. Ainsi,

avec deux coins dont la densité croît de 0 à 1,5 ou 2, on peut obtenir toutes les densités comprises entre 0 et 3 ou 4.

L'avantage de ce dispositif est qu'il n'est plus nécessaire de faire tomber sur le coin une image fine d'une fente; on peut très bien faire traverser le double coin par un faisceau ayant quelques millimètres de largeur, et ceci est très utile dans certains appareils. Évidemment, l'étalonnage doit se faire après le montage; le dispositif est commode, mais comme il peut y avoir intervention de faisceaux ayant subi des réflexions, il faut en outre que pour l'étalonnage et l'emploi de l'instrument on emploie des faisceaux pareils (par exemple, un faisceau parallèle normal aux deux lames).

Une graduation faite sur la crémaillère permet le repérage rapide de la densité pour une position quelconque des deux coins l'un par rapport à l'autre. Un de ces dispositifs a servi au laboratoire à M. Lebesgue pour des études de l'absorption d'un verre à l'or [6].

Les coins en platine se conservent assez bien s'ils sont à l'abri des poussières et des vapeurs chimiques (gaz d'éclairage, par exemple). S'ils sont fragiles pendant quelque temps après leur préparation, ils le sont beaucoup moins après quelques mois : on peut même les essuyer alors avec un linge fin ou une peau de chamois, et les frotter sans les rayer. Le dispositif des deux coins croisés est commode pour leur conservation, car les faces métallisées sont en regard et protégées quand le coin ne sert pas.

On pourrait se demander si la densité optique est bien la même sur toute la largeur du coin, c'est-à-dire si l'endroit où tombe le faisceau à affaiblir n'a pas d'importance.

Nous avons fait des enregistrements microphotométriques sur divers coins, perpendiculairement à leur grande dimension. On constate deux sortes d'irrégularités : 1° celles dues à des poussières tombées sur la lame-support avant la pulvérisation et qui s'en vont ensuite en emportant le métal, laissant à cet endroit un trou : on ne peut diminuer ces imperfections qu'en évitant toute poussière pendant la préparation de l'appareil; 2° au voisinage des bords du coin, la densité est en général plus faible qu'au milieu de celui-ci. C'est le phénomène observé dans tous les cas de pulvérisation. Cette zone d'épaisseur moindre ne s'étend pas loin d'ailleurs : elle atteint au plus 2 à 3 millimètres pour chaque bord; elle est donc négligeable, surtout si l'on tient compte de la monture qui encadre le coin sur cette largeur au moins. On peut, en tout cas, supprimer complètement les deux zones plus transparentes des lisières du coin en plaçant pendant la pulvérisation la lame-support entre deux lames de verre de même épaisseur et bien jointives avec le coin. Bien entendu, les bords de la lame-support du coin ne doivent pas être biseautés.

*
* *

Nous avons enfin comparé des coins obtenus par pulvérisation sur une lame inclinée et sur des lames placées en escalier à marches nombreuses et de hauteur peu différente. Les résultats sont tout en faveur du coin sur lame inclinée. En effet, avec les lames en escalier, l'influence des bords, dont nous venons de parler se fait sentir sur chaque lame et on ne passe pas de la densité d'une lame à celle de la suivante d'une façon régulière : entre les deux, il y a un changement brusque dans la valeur de la densité. Pour éviter cela, il faut prendre peu de lames et les éloigner suffisamment les unes des autres.

DEUXIÈME PARTIE

ABSORPTION DES MÉTAUX DANS LE SPECTRE ULTRA-VIOLET

Après avoir déterminé, comme nous venons de le voir, les conditions dans lesquelles on peut obtenir avec une cathode plane un dépôt métallique mince transparent, dont la densité optique varie régulièrement et de manière continue, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer les films de pulvérisation cathodique à la préparation de *coins photométriques pour l'ultra-violet*. Les recherches pourront être étendues à l'infra-rouge : il n'y aura qu'à changer le support du film.

Il est beaucoup plus intéressant, au point de vue pratique, d'obtenir des coins absorbants neutres pour l'ultra-violet ou l'infra-rouge plutôt que pour le spectre visible, pour lequel les coins de verre ou ceux de gélatine remplissent assez bien les conditions requises. Artigas a montré que le platine pulvérisé sur une lame de glace est meilleur, au point de vue neutralité pour toutes les radiations du spectre visible, que le verre noir et la gélatine. Il a même réussi à obtenir une neutralité presque parfaite en superposant au film de platine un film d'argent, d'épaisseur convenable.

L'étude de la transparence des métaux dans le spectre visible a été faite par de nombreux auteurs, de même que dans le spectre infra-rouge. Peu de recherches ont été faites dans le spectre ultra-violet.

La détermination de la transparence d'un métal pour une radiation ultra-violette peut se faire de deux manières : soit directement en faisant traverser un film du métal par un faisceau d'intensité connue et mesurant l'intensité du faisceau émergent au moyen d'une méthode photographique ou avec un récepteur (pile ou bolomètre), soit en déterminant d'autres constantes optiques du métal et calculant le coefficient d'absorption à partir de celles-ci : par exemple, connaissant le pouvoir réflecteur et l'indice de réfraction, on peut calculer le coefficient d'absorption. Les pouvoirs réflecteurs ont été mesurés par de nombreux auteurs sur presque tous les métaux pris à l'état massif ou en films. Il est évident que les difficultés de préparation

des films ne sont plus les mêmes dans le cas de la mesure du pouvoir réflecteur : on opère sur des films épais et opaques. Pour l'ultra-violet, la difficulté — qui se retrouve pour l'infra-rouge — est d'obtenir un film suffisamment mince pour qu'il soit absorbant, mais pas trop opaque afin qu'il n'affaiblisse pas le faisceau de façon exagérée, et que les mesures restent possibles.

Nous allons passer rapidement en revue les travaux dans lesquels les absorptions des métaux ont été déterminées directement (pour le spectre ultra-violet). Ils sont, nous l'avons dit, peu nombreux.

Les mesures publiées en 1902 par Hagen et Rubens [4], sur les absorptions visible, infra-rouge et ultra-violette de films métalliques, sont encore parmi les meilleures que l'on possède sur ce sujet.

La sensibilité de leur dispositif de mesure, qui était nouveau à l'époque où il a été utilisé, peut être considérablement augmentée par les moyens actuels.

L'image du cratère d'un arc était projetée par un objectif achromatique quartz-fluorine sur un spectromètre à optique semblable, dont l'oculaire est remplacé par une pile thermoélectrique linéaire de Rubens (1898), reliée à un galvanomètre de Du Bois-Rubens. On éliminait les radiations diffusées non intéressantes au moyen d'écrans placés devant la fente du spectromètre.

Les films métalliques, préparés par voie chimique ou par pulvérisation cathodique, pouvaient être interposés sur le trajet des rayons toujours à la même place et dans la même position.

La complication des mesures avec ce dispositif venait de l'instabilité de l'arc électrique : on supprimait cet inconvénient en multipliant les mesures et en les croisant : mesures sans film, puis avec film, puis de nouveau sans film, et cela le plus rapidement possible.

Hagen et Rubens ont étudié l'argent, l'or et le platine. Leurs résultats sont groupés dans la figure 18 où les abscisses sont les longueurs d'onde et les ordonnées les valeurs de la constante d'absorption

$$a = \frac{1}{d} \log. \frac{I}{i}$$

d est l'épaisseur du film, I l'intensité de la radiation pénétrant dans le film (on tient donc compte de la réflexion), et i l'intensité de la radiation émergente.

Les courbes de l'or et du platine ont une allure plus régulière que celles de l'argent. Pour l'or, un minimum apparaît nettement dans le vert, puis, comme pour l'argent, a augmente quand la longueur d'onde augmente.

Pour l'argent, on constate l'existence d'un minimum d'absorption dans la région 3200 Å. A cette longueur d'onde, des mesures comparatives faites par Hagen et Rubens montrent que, sous la même épaisseur, l'argent est 1200 fois plus transparent que le platine.

Avec une installation de photométrie photographique faite pour mesurer les transparences de diverses espèces de verres, K. Schachtschabel [9] a

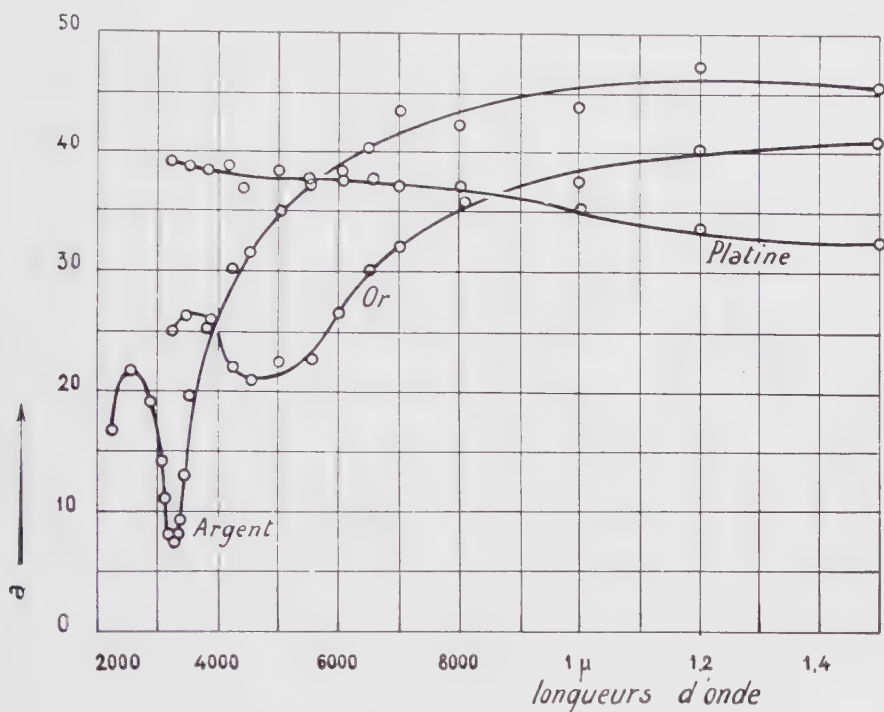


FIG. 18. — Absorptions de l'Argent, de l'Or et du Platine (d'après Hagen et Rubens).

déterminé celles de films de platine préparés par pulvérisation cathodique dans les conditions suivantes : surface de cathode : 100 × 120 millimètres ; distance des électrodes : 110 millimètres ; lame-support en quartz à 40 millimètres de la cathode ; courant : 1750 volts-25 mA ; durées de pulvérisation : film n° 1 — 2 minutes ; film n° 2 — 6 minutes.

Le dispositif optique se compose d'un arc à mercure qui éclaire de façon très uniforme au moyen d'un dispositif de diffusion spécial une fente à échelons. Une lentille en quartz-fluorine et une lentille cylindrique en

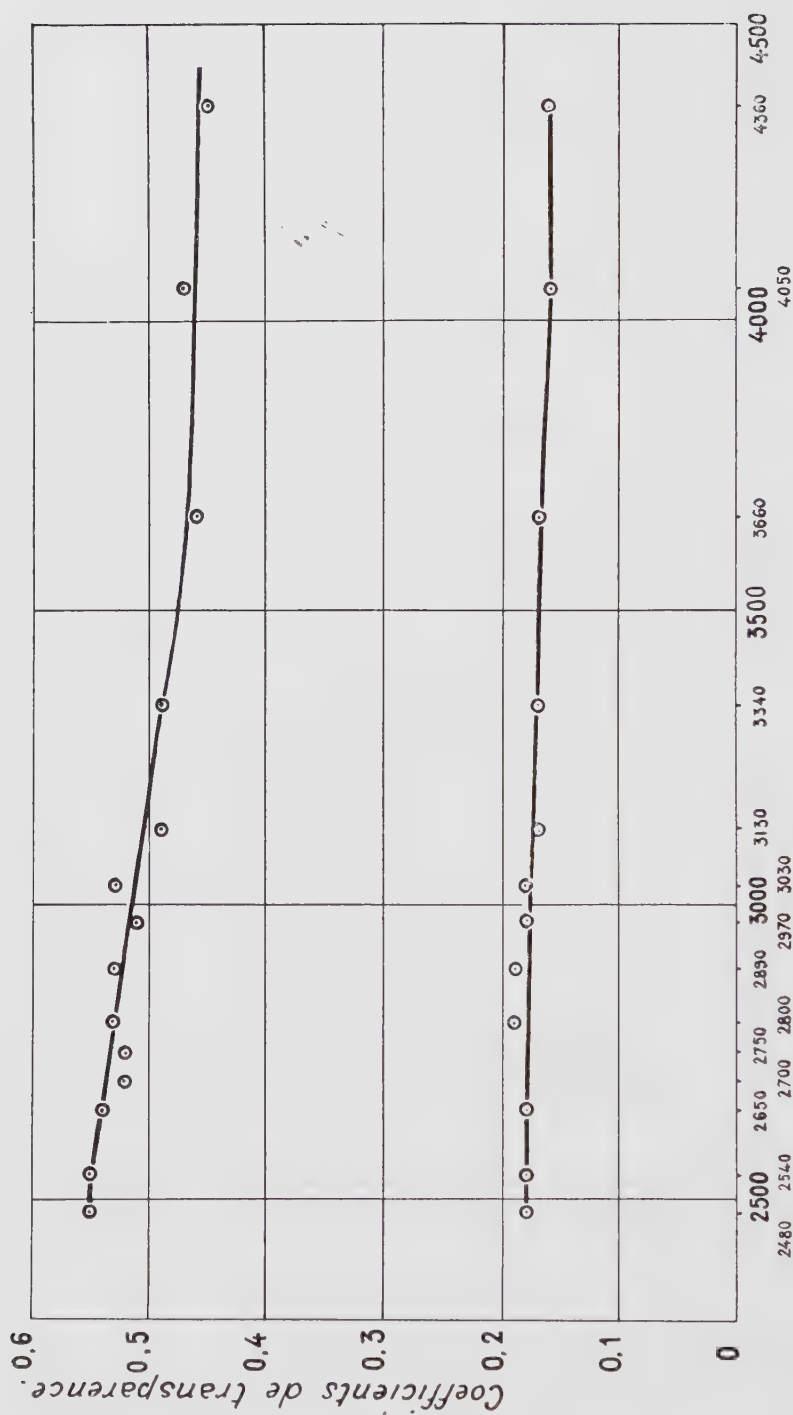


FIG. 19. — Absorption de films de Platine (d'après Schachtschabel).

quartz projettent l'image de cet échelon sur la fente d'un spectrographe pour l'ultra-violet. L'axe de la lentille cylindrique est placé rigoureusement parallèle à la fente du spectrographe. On concentre ainsi sur cette dernière des faisceaux lumineux dont les intensités sont proportionnelles aux ouvertures du diaphragme à échelons, lesquelles sont dans des rapports convenablement calculés commodes pour la photométrie.

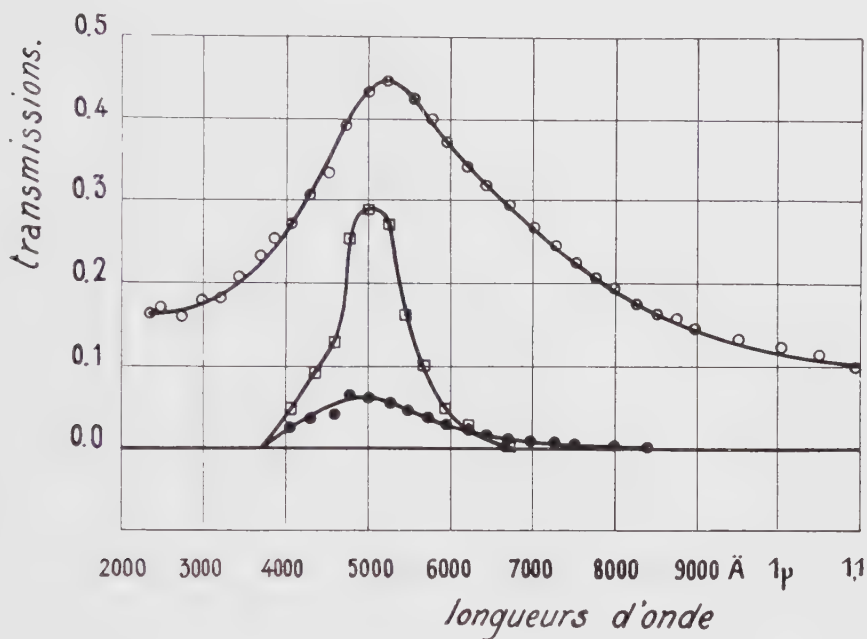


FIG. 20. — Absorption de films d'Or (d'après Pettit).

Les lames à étudier sont placées dans la partie parallèle du faisceau, derrière le collimateur. Les noircissements des clichés sont étudiés au microphotomètre enregistreur.

Les coefficients de transparence donnés par Schachtschabel pour les films de platine, représentent la transparence absolue augmentée des pertes par réflexion; nous appellerons ces coefficients *transparence brute*.

Les résultats de Schachtschabel sont réunis dans le graphique de la figure 19.

Comme les déterminations de l'auteur précédent, celles de Pettit [8], ont été faites sur des films d'or et d'argent, comme études secondaires

dans un travail sur le choix de filtres à employer pour séparer diverses radiations.

Les mesures ont été faites par Pettit dans l'ultra-violet, avec un réseau concave de 1 mètre monté selon la disposition proposée par Littrow. Les intensités de la lumière fournie par un arc entre électrodes de fer ou

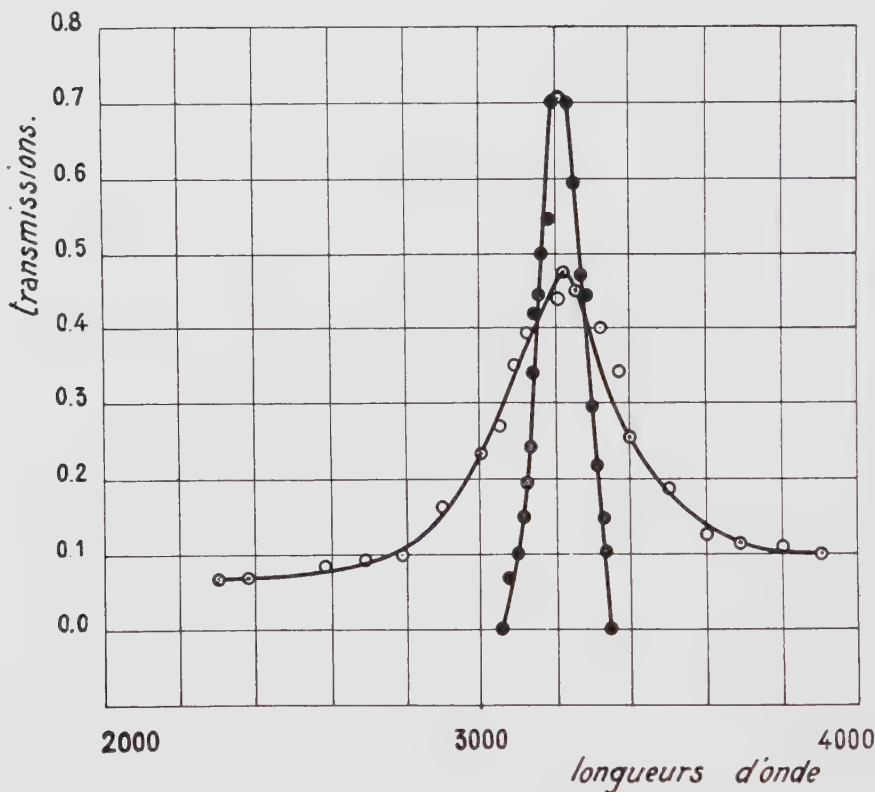


FIG. 21. — Absorption de films d'Argent (d'après Pettit).

d'argent sont réduites dans des rapports connus au moyen d'un secteur tournant.

Les courbes des figures 20 et 21 contiennent les résultats de Pettit. Si ces recherches n'apportent pas de résultats entièrement nouveaux, elles ont reçu une application intéressante : l'étude, au moyen des courbes de transmission de l'influence de la lumière solaire intense sur les films d'or et d'argent. Ceux-ci, utilisés dans certains radiomètres pour la mesure de l'ultra-violet solaire, y sont protégés du contact de l'air.

Après une période de plus de deux ans et demi, Pettit n'a pas observé de différence entre la transmission de la partie du film placée à la lumière et celle masquée par le diaphragme; on n'a observé aucune trace de ternissure. Des effets de ce dernier genre ont apparu toutefois sur des argentures de miroirs de télescope, mais on doit les attribuer plus probablement à un défaut de lavage des dépôts qu'à une action photochimique de la lumière sur les films.

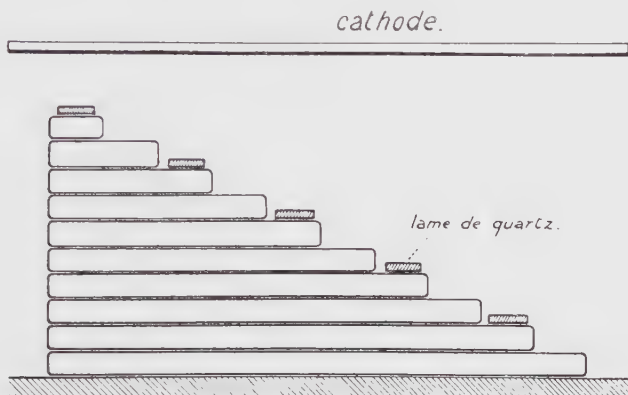


FIG. 22. — Échelon pour obtenir des films d'épaisseurs différentes.

*
* *
*

Pour étudier la formation des coins photométriques dans l'ultra-violet, on ne pouvait songer à employer comme support des lames de quartz ayant les dimensions des lames de verre qui ont servi à l'étude des coins pour le visible. Ces lames avaient, nous l'avons vu, les dimensions 22 cm. $\times$ 3 cm. Nous avons utilisé des lames de quartz taillées perpendiculairement à l'axe, ayant les dimensions suivantes : longueur 25 millimètres, largeur 12 millimètres, épaisseur 2 millimètres. Un jeu de dix de ces lames permettait la préparation de toutes les épaisseurs de films nécessaires. Ces lames étaient disposées sur les marches d'un escalier formé par des plaques de glace de 10 millimètres d'épaisseur, disposées suivant le schéma ci-contre (fig. 22).

La cathode était placée parallèlement aux lames de quartz, à une distance de 4 à 5 centimètres de la plus rapprochée.

La pulvérisation des métaux se faisait dans l'air ou dans l'hydrogène de la même manière que lors de l'étude des coins pour le spectre visible. Pour

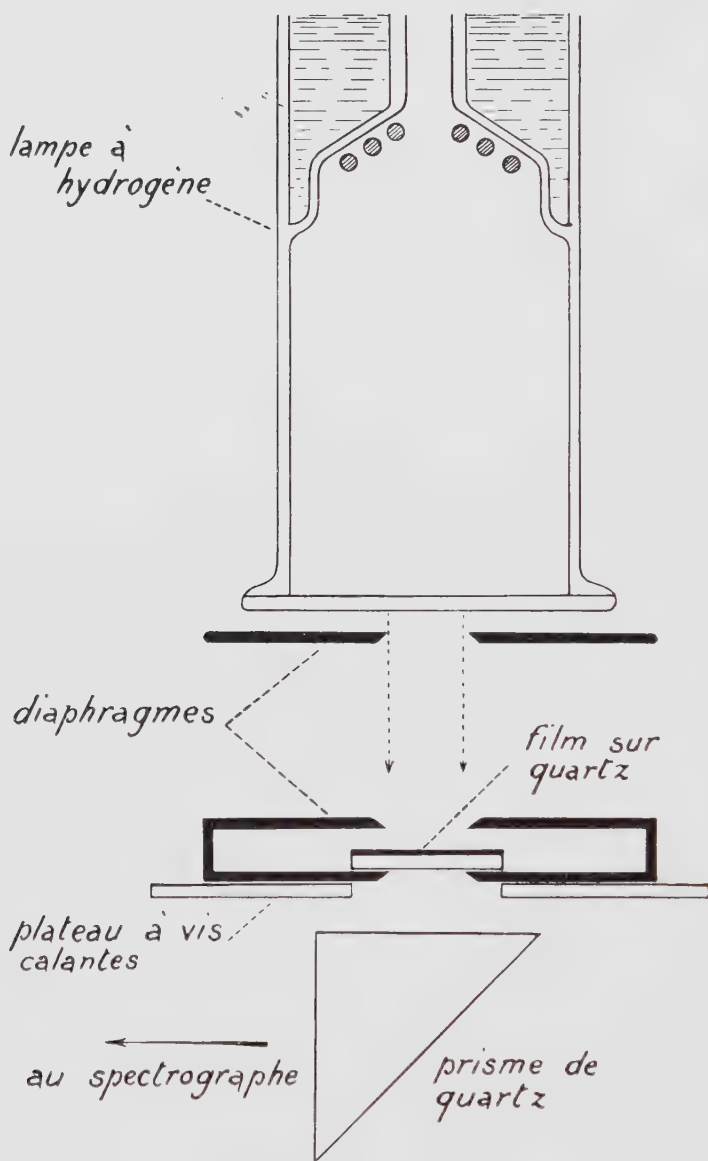


FIG. 23. — Dispositif pour photographier les spectres d'absorption des films métalliques.

quelques métaux, comme le bismuth, le molybdène, le zinc, l'or, le palladium, les cathodes étaient plus petites que celle de platine.

La cathode de bismuth était constituée par ce métal fondu et coulé en disque. Celle de plomb était formée par un fil tendu sur mica. Les cathodes d'autres métaux étaient des plaques rectangulaires ayant environ 8 centimètres sur 5 ou 6 centimètres.

Les plaques de quartz étaient nettoyées à la potasse alcoolique, puis rincées à l'alcool et conservées dans l'air sec. Après la pulvérisation, les films étaient placés dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Les mesures d'absorption n'étaient faites que quelques jours et souvent même quelques semaines après.

Pour le but que nous nous sommes proposé, nous n'avions pas à chercher à déterminer la valeur exacte du *coefficient d'absorption*, tel qu'il est défini en photométrie; cette détermination eût nécessité la mesure de l'épaisseur des films, pour laquelle une seule méthode pouvait s'appliquer à tous les métaux étudiés : la pesée des films, qui n'aurait pas eu grande précision à cause des épaisseurs de métal extrêmement faibles qu'on utilisait.

Nous avons alors cherché à mesurer la *transparence brute* des films pour diverses longueurs d'onde du spectre ultra-violet.

Cette transparence comprend, nous l'avons vu, les effets dus à l'absorption propre du film et à la réflexion à la surface du métal. L'absorption par le quartz est négligeable par rapport aux autres.

Pour permettre la comparaison des résultats que donnent les divers métaux, nous avons employé pour la photographie des spectres d'absorption un montage optique permettant de placer les films strictement dans les mêmes conditions (fig. 23).

Au-dessous d'une lampe à hydrogène du type Chalonge-Lambrey, sont placés des diaphragmes limitant le faisceau ultra-violet. La lame de quartz métallisée est posée sur un support à trois vis calantes, qui permet de placer le film bien perpendiculairement au faisceau incident par autocollimation. Les divers films des divers métaux reçoivent donc toujours la même quantité de lumière ultra-violette.

Un prisme à réflexion totale en quartz renvoie horizontalement le faisceau émergent sur la lentille collimatrice d'un spectrographe à optique de quartz.

La prise des clichés d'absorption se fait de la façon suivante.

On photographie, avec des temps de pose strictement égaux, et un régime de la lampe à hydrogène parfaitement constant, les spectres de la lumière ayant traversé les divers films d'épaisseurs croissantes.

Entre ces spectres, on intercale ceux correspondant au faisceau incident

affaibli dans un rapport connu au moyen de « grilles ». Celles-ci sont formées de treillage de laiton à mailles très régulières tendues sur un cadre, puis oxydées ou noircies pour éviter la lumière diffusée.

Ces grilles se placent au même endroit que les films, dans la partie parallèle du faisceau. Leurs densités optiques ont été déterminées soigneusement au microphotomètre.

Les plaques (Jougla mauve) sont développées quelques heures après la prise des clichés, dans le révélateur à contrastes de Baldet, pendant un temps constant (4 minutes), à une température de 18°, soigneusement maintenue.

La détermination de la transparence brute du film pour chaque longueur d'onde se fait suivant la méthode habituelle.

On construit d'abord la courbe de noircissement de la plaque pour chacune des longueurs d'onde, repérée sur le cliché par le spectre d'un arc au mercure (abscisses ; intensités de la radiation ; ordonnées : densités de la plaque mesurées au microphotomètre). Les points de cette courbe sont donnés par les spectres obtenus avec les diverses grilles.

On cherche ensuite sur la courbe le ou les points qui ont même densité que les spectres correspondant aux divers films : un rabattement de ce point sur l'axe des abscisses donne la densité optique du film : on en déduit sa transparence.

Étant donné la diversité des absorptions des divers films, il est nécessaire de prendre de multiples clichés dans les conditions les plus variées. D'autre part, on a souvent de nombreux insuccès, car les films sont en général trop épais et les points des courbes ne concordent plus.

Nous avons déterminé les transparences des métaux suivants, pour les raies les plus intenses du spectre du mercure :

Argent - Bismuth - Cuivre - Molybdène - Nickel - Or - Palladium - Platine - Plomb - Zinc.

Les films d'or, d'argent, de platine, de palladium et de nickel s'obtiennent facilement, surtout dans l'hydrogène. Dans l'air raréfié, il faut faire un vide poussé pour obtenir des couches brillantes et non tachées. Mais avec quelques précautions on les réussit assez bien.

Avec les autres métaux, bismuth, plomb, cuivre, zinc, on n'obtient de beaux films que par pulvérisation dans l'hydrogène raréfié. Dans l'air, les films sont ternes et souvent tachés.

Dans les tableaux suivants, nous donnons en pour cent les transparences de trois films de chaque métal ; ces trois films ont été préparés dans des conditions identiques, mais avec des temps différents. Ces durées de pulvérisation sont, en général, courtes : quelques minutes suffisent pour obtenir un film absorbant, avec les constantes de pulvérisation habituelles (cou-

rant : 15 à 20 mA; 1200 à 1500 volts). En employant l'escalier précédemment décrit, on peut aussi obtenir facilement une série de films permettant la mesure.

ARGENT (hydrogène). — Figure 24.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.	—	20	47
2540	—	21	48
2650	—	21	50
2800	3	25	56
2970	12	39	73
3130	38	58	92
3340	16	45	85
3650	4	35	68
4050	—	32	62
4360	—	32	61

BISMUTH (hydrogène). — Figure 25.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.	—	—	27
2540	—	5	36
2650	—	10	40
2800	—	13	42
2970	—	16	44
3130	—	29	47
3340	2	25	52
3650	15	38	63
4050	35	59	80
4360	45	70	89

CUIVRE (hydrogène). — Figure 26.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.	—	—	—
2540	—	4	32
2650	—	9	37
2800	—	10	40
2970	—	16	45
3130	—	18	45
3340	—	15	45
3650	—	20	48
4050	—	25	50
4360	10	34	59
	26	49	72

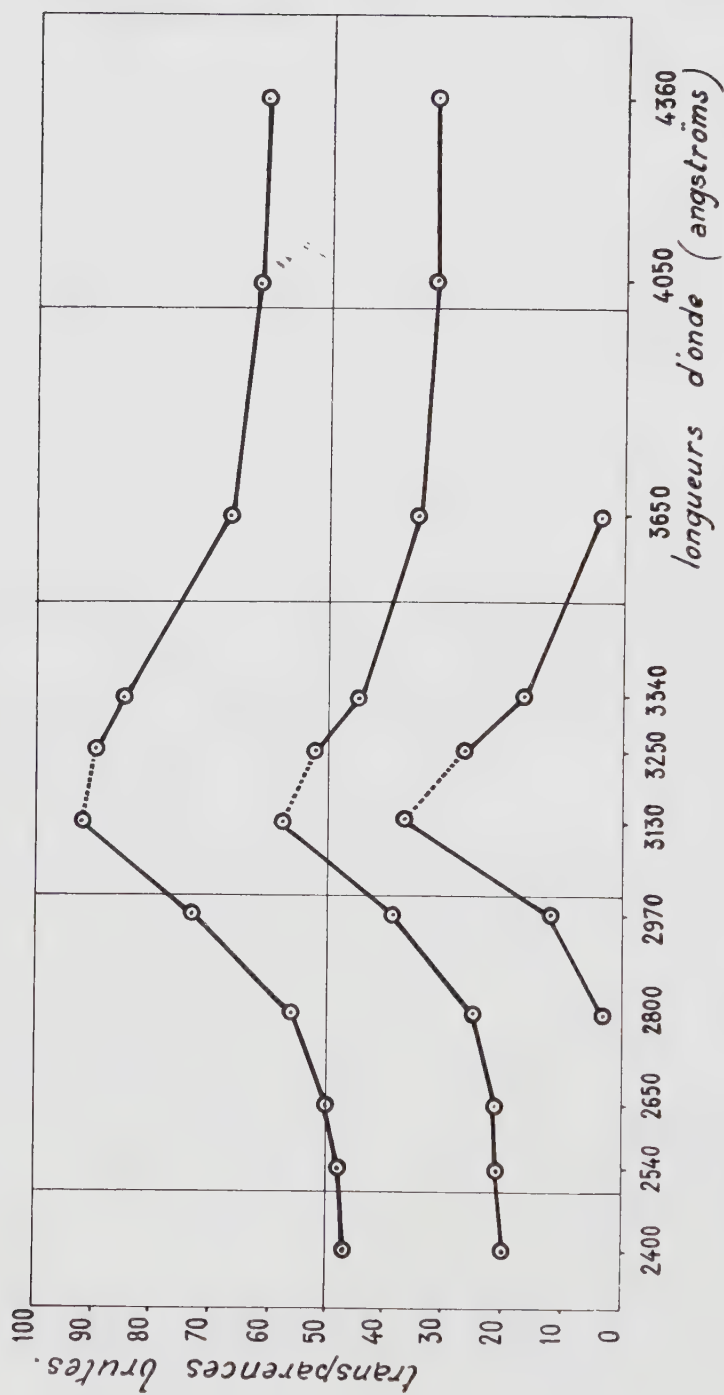


FIG. 24. — Courbes de transparence de films d'Argent.

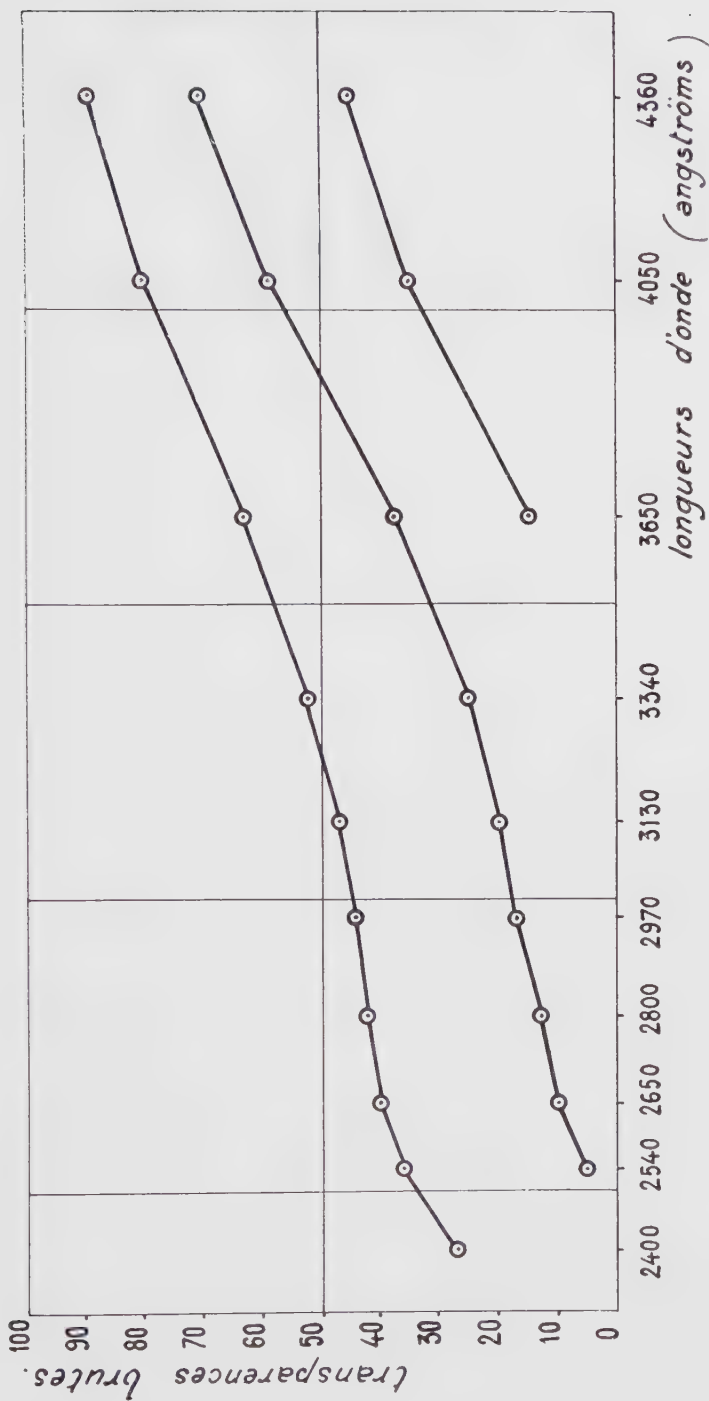


FIG. 25. — Courbes de transparence de films de Bismuth.

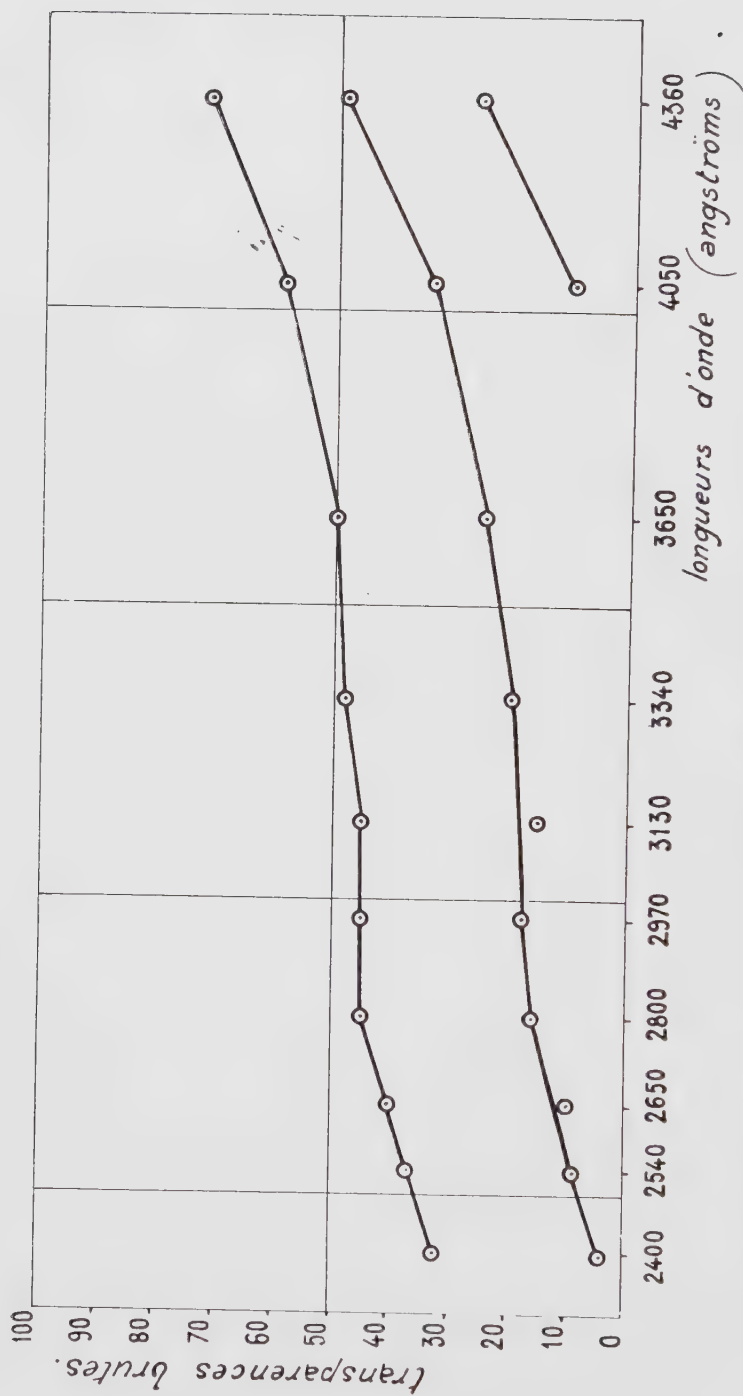


FIG. 26. — Courbes de transparences de film de Cuivre.

MOLYBDÈNE (air). — Figure 27.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.		12	40
2540		13	41
2650		13	41
2800		15	44
2970		18	46
3130		19	49
3340		25	56
3650	11	35	65
4050	27	55	85
4360	44	73	97

NICKEL (hydrogène). — Figure 28.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.		30	59
2540		32	61
2650		32	62
2800		34	63
2970	3	35	64
3130	8	37	66
3340	12	39	66
3650	20	46	72
4050	33	58	80
4360	45	66	87

OR (air). — Figure 29.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.			36
2540		10	42
2650		14	46
2800		18	50
2970		22	51
3130		23	49
3340	2	23	48
3650	5	27	47
4050	10	35	56
4360	20	47	71

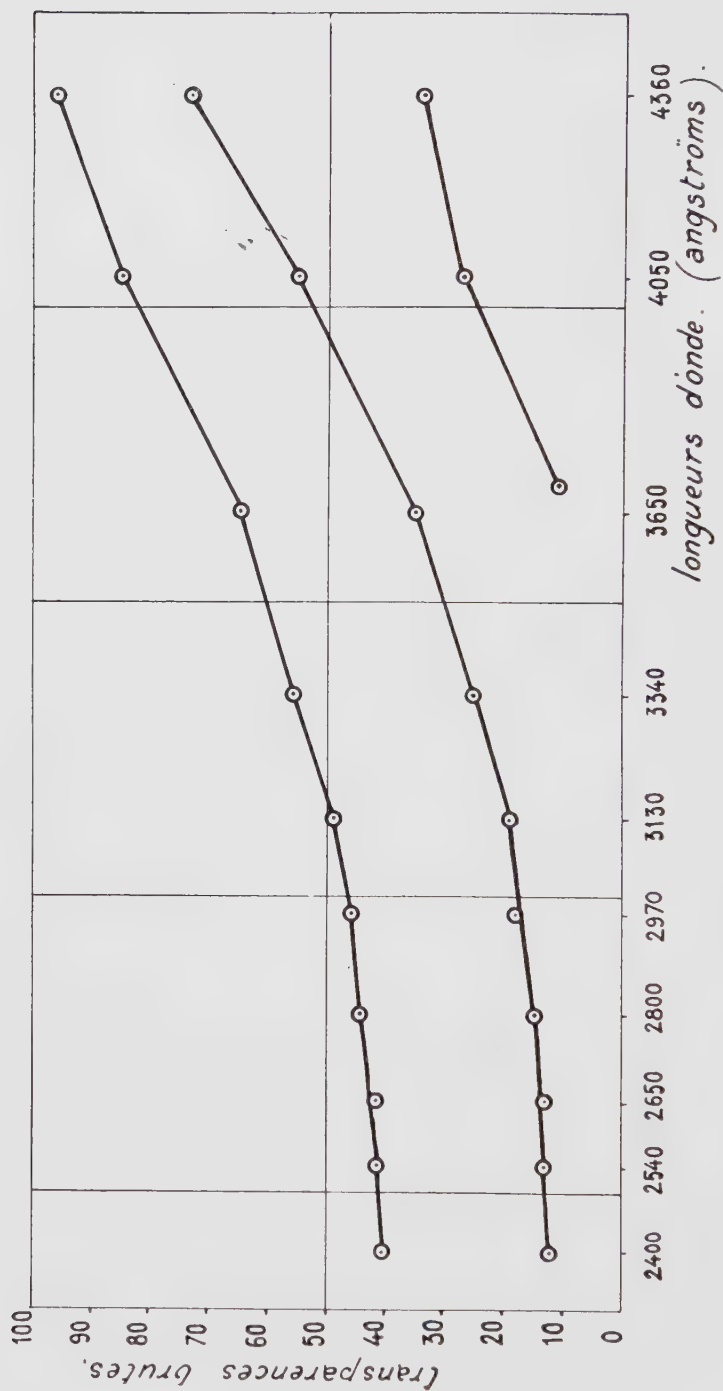


FIG. 27. — Courbes de transparence de films de Molybdène.

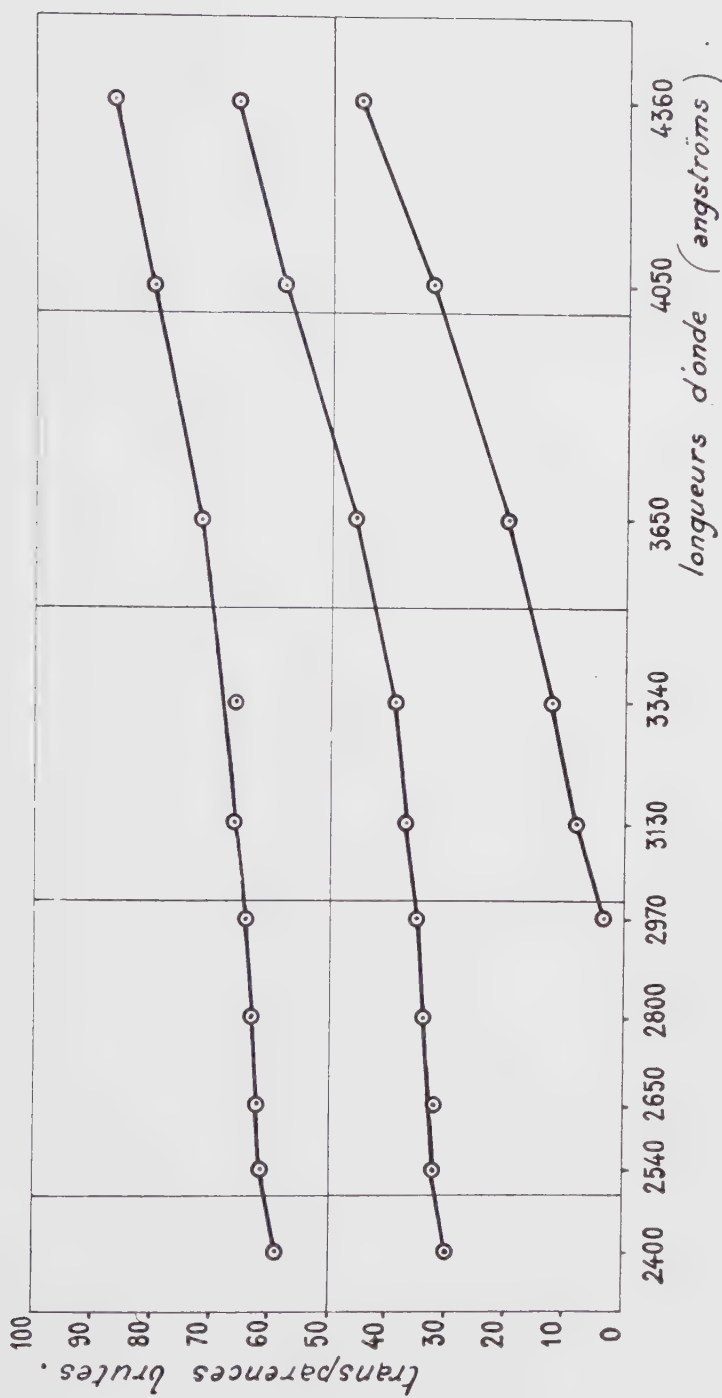


Fig. 28. — Courbes de transparence de films de Nickel.

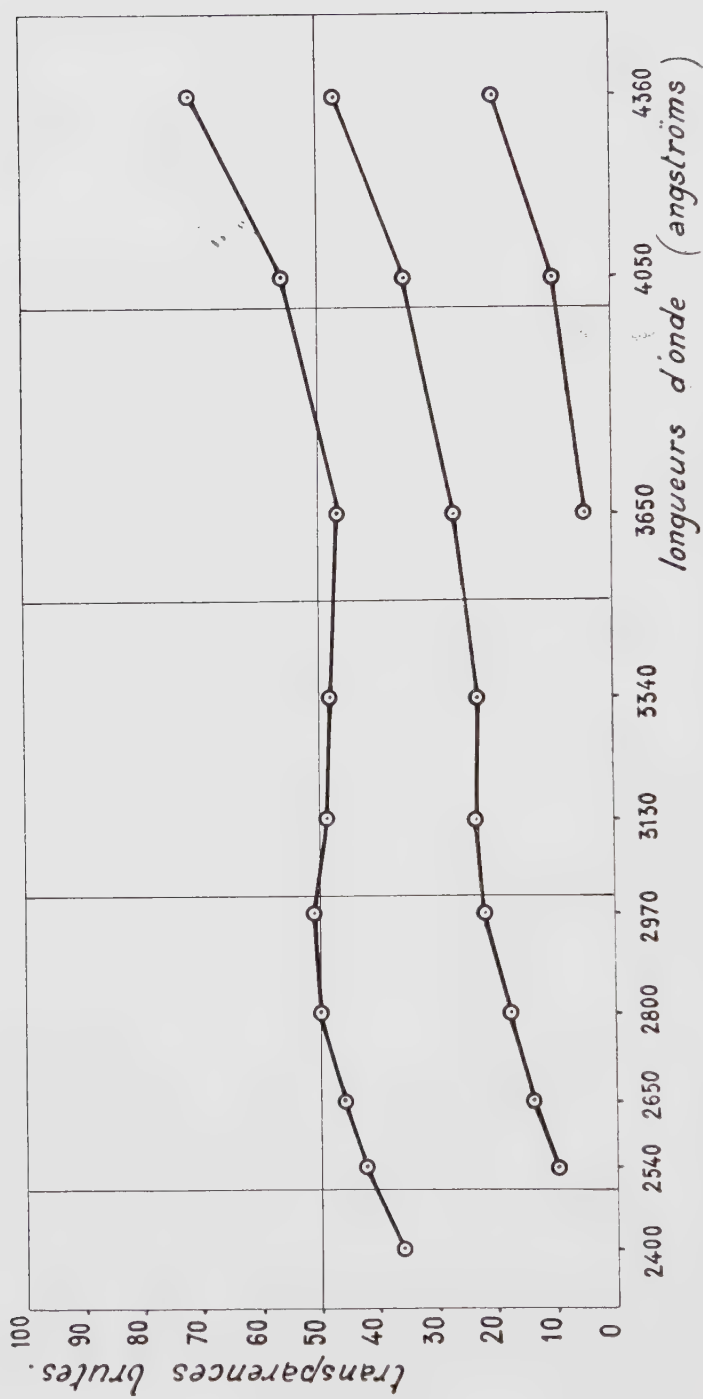


FIG. 29. — Courbes de transparence de films d'Or (pulvérisés dans l'air).

OR (hydrogène). — Figure 30.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.		10	35
2540		14	41
2650		16	44
2800		20	48
2970		23	53
3130		26	56
3340		30	60
3650	3	32	62
4050	13	41	72
4360	23	52	82

PALLADIUM (hydrogène). — Figure 31.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.	18	42	71
2540	19	43	72
2650	19	42	72
2800	19	44	71
2970	19	44	72
3130	20	45	73
3340	20	46	74
3650	21	47	73
4050	22	49	75
4360	23	51	77

PLATINE (hydrogène). — Figure 32.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.	23	50	84
2540	23	51	85
2650	24	51	85
2800	23	51	84
2970	24	51	86
3130	24	52	87
3340	24	51	88
3650	25	52	88
4050	26	53	88
4360	26	54	89

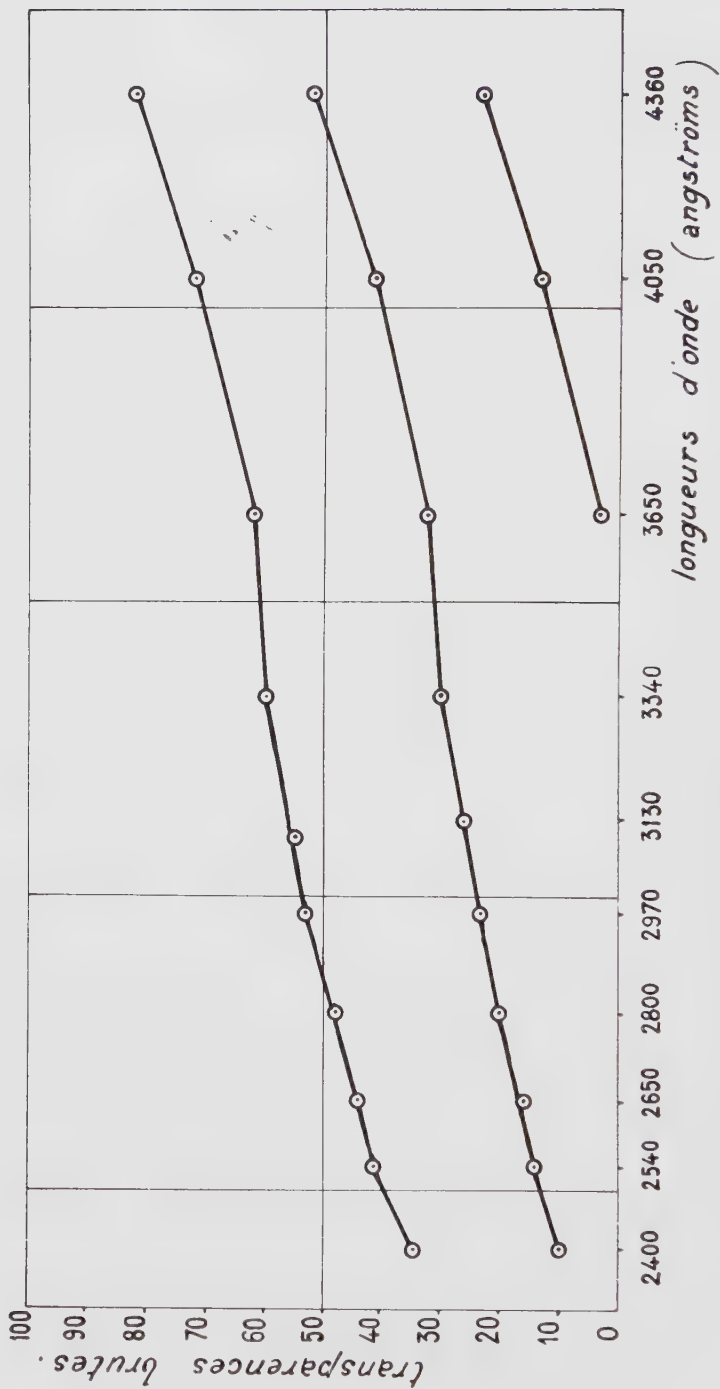


Fig. 30. — Courbes de transparence de films d'Or, pulvérisés dans l'hydrogène.

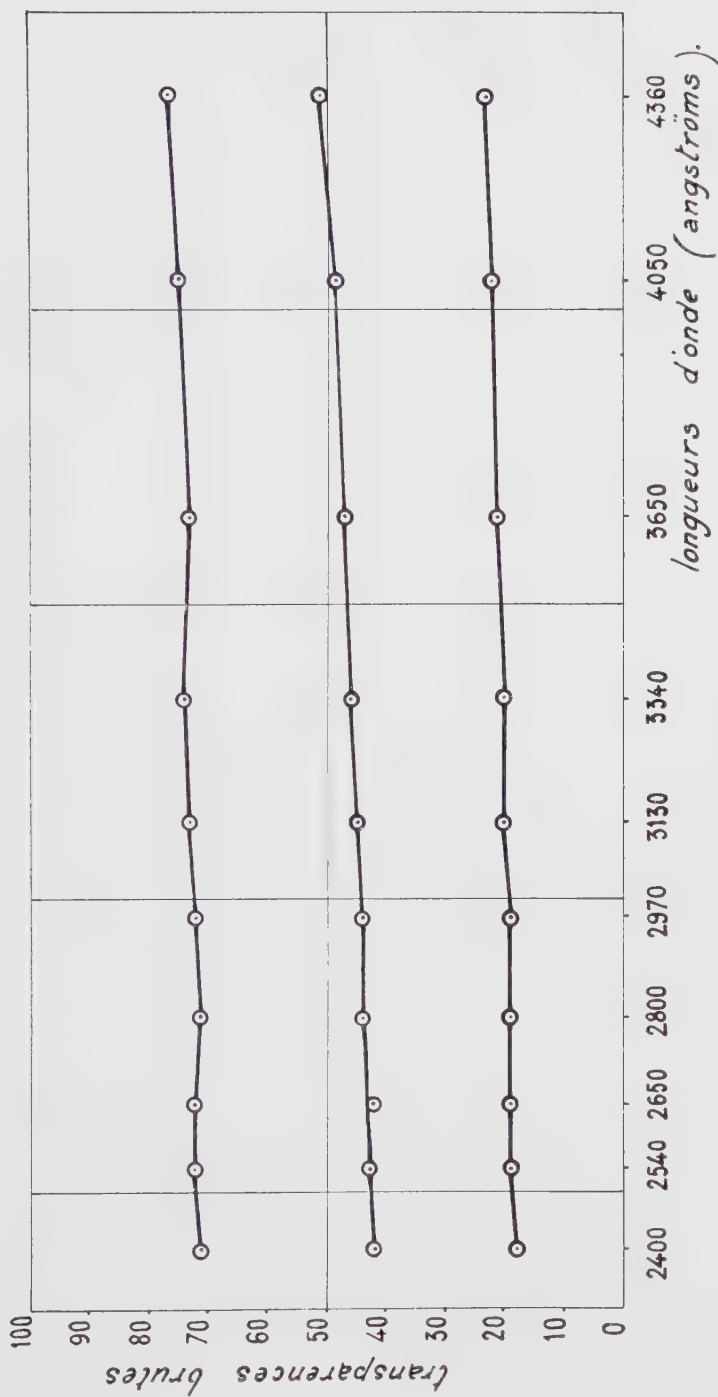


FIG. 31. — Courbes de transparence de films de Palladium.

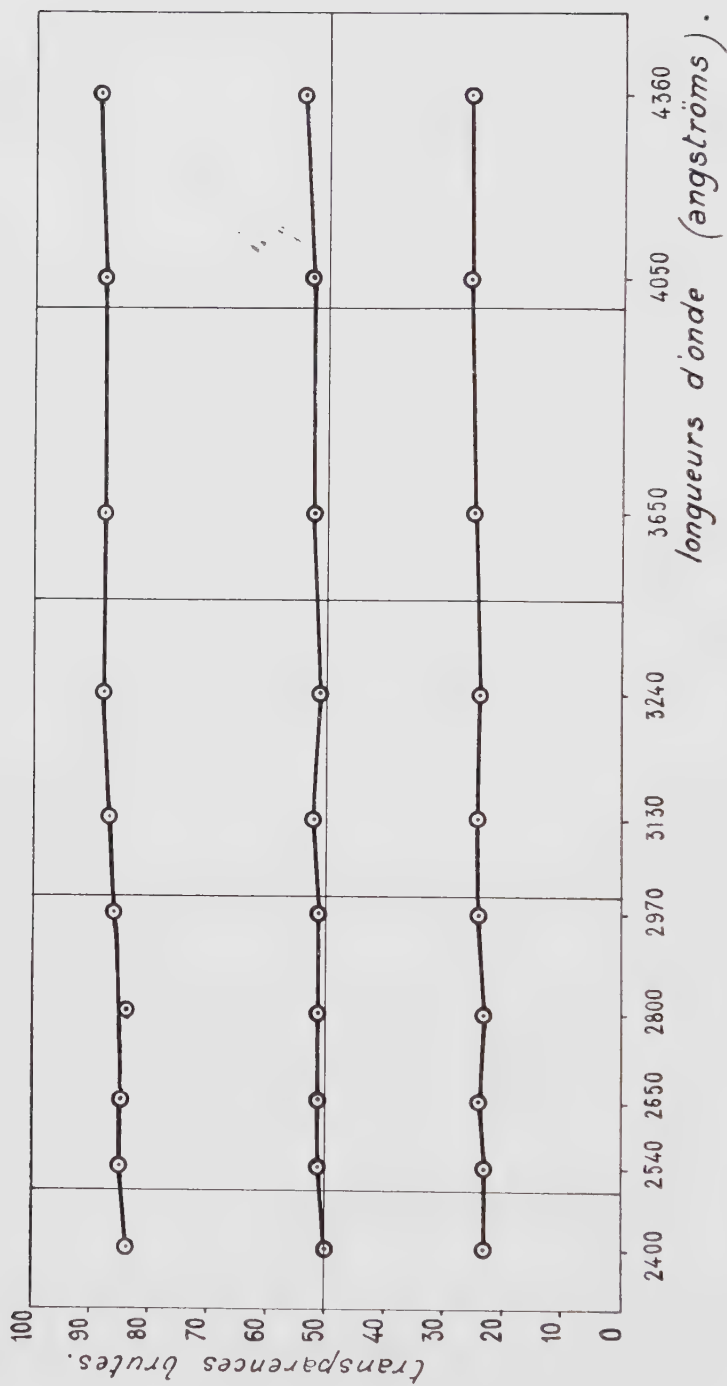


FIG. 32. — Courbes de transparence de films de Platine.

PLOMB (hydrogène). — Figure 33.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.			37
2540			39
2650			41
2800		6	44
2970		9	49
3130		15	54
3340		22	60
3650	6	35	72
4050	20	56	88
4360	28	63	92

PLOMB (air). — Figure 34.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.			35
2540			40
2650			40
2650			40
2800		5	48
2970		11	53
3130		17	59
3340	1	30	69
3650	17	45	80
4050	40	66	91
4360	47	72	91

ZINC (hydrogène). — Figure 35.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.			10
2540		4	25
2650		12	35
2800		20	50
2970		30	53
3130	5	33	55
3340	10	40	62
3650	16	45	72
4050	25	56	80
4360	38	64	88

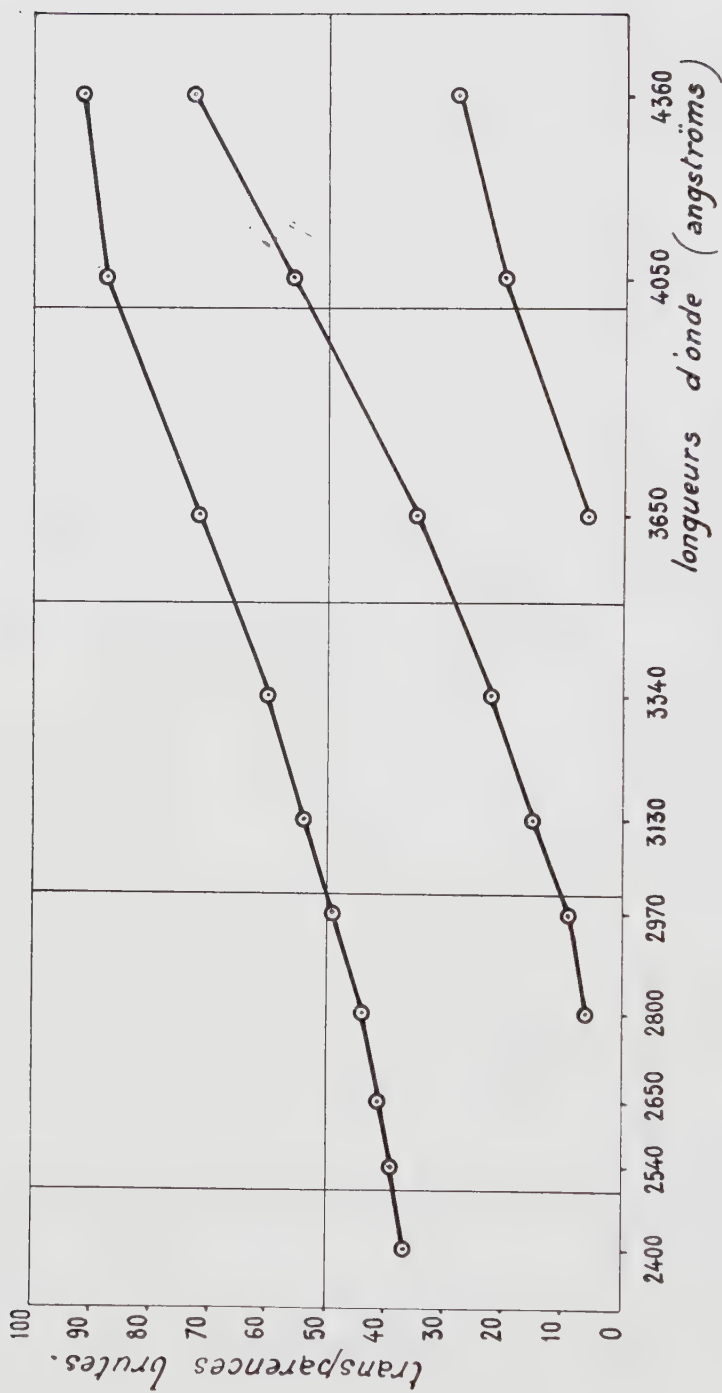


FIG. 33. — Courbes de transparence de films de Plomb, pulvérisés dans l'hydrogène.

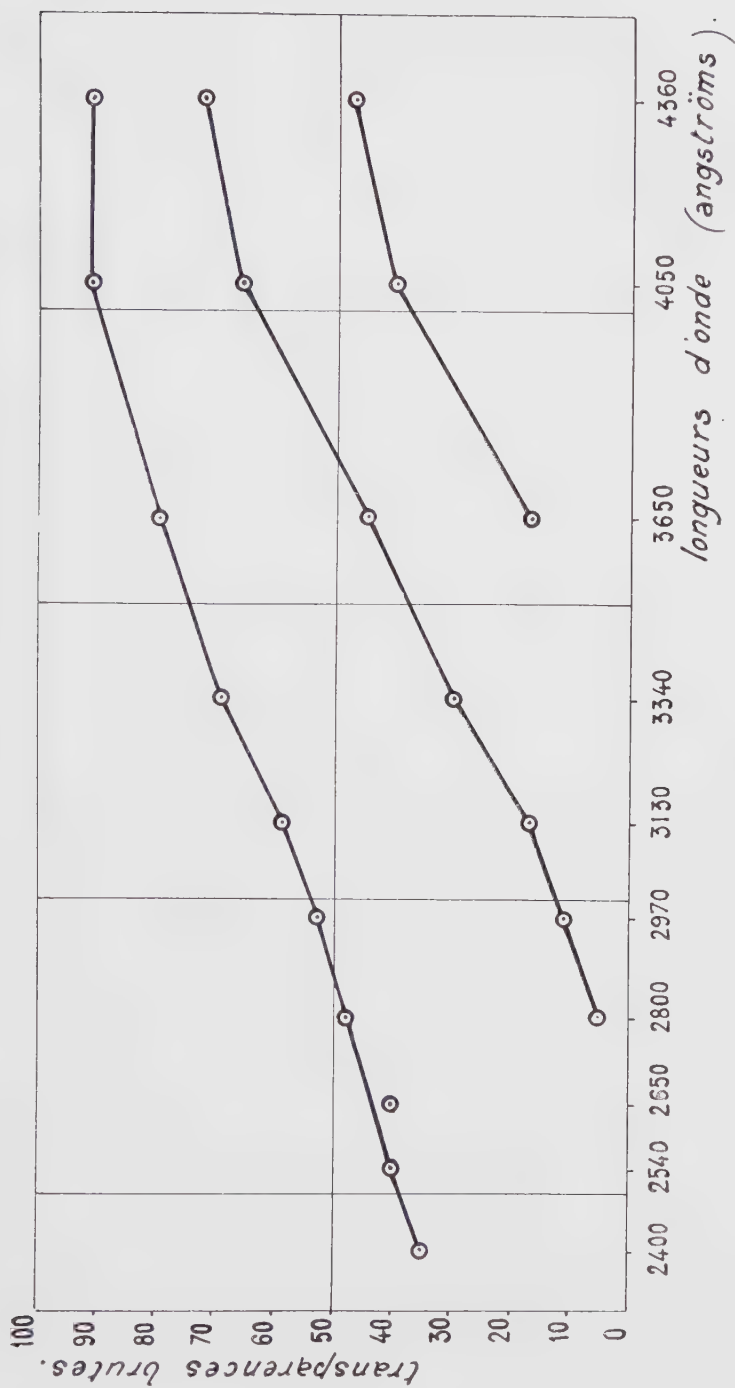


FIG. 34. — Courbes de transparence de films de Plomb, pulvérisés dans l'air.

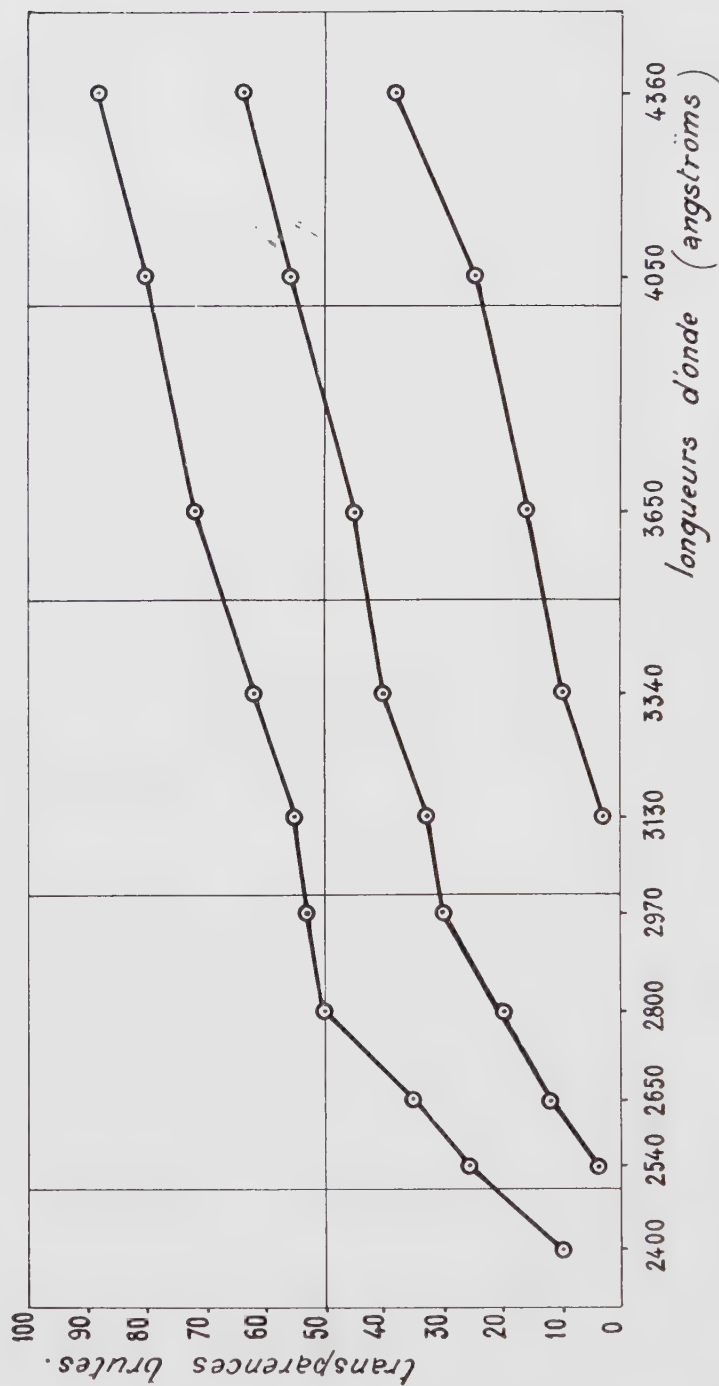


FIG. 35. — Courbes de transparence de films de Zinc.

Les résultats numériques ci-dessus, et mieux encore les courbes correspondantes, montrent que les métaux peuvent être classés en trois catégories, quant à leurs qualités pour la préparation de coins photométriques pour l'ultra-violet :

- 1^o Métaux totalement inutilisables, même en couches très minces :
Argent; or; bismuth; cuivre; zinc;
- 2^o Métaux utilisables en couches très minces :
Molybdène; plomb;
- 3^o Métaux parfaits pour cet usage :
Nickel, et surtout platine et palladium.

Les courbes de la figure 26, relatives au cuivre, semblent présenter un point d'inflexion indiquant peut-être un maximum de transparence dans la région 2800-3100 Å. Les mesures faites pour les longueurs d'onde du mercure encadrent probablement ce maximum. On pourrait faire des remarques analogues sur les courbes 33 (plomb, vers 4000 Å) et 34 (zinc, vers 2800 Å).

Ces maxima, s'ils existent, sont très faibles par rapport à ceux de l'argent ou de l'or. Pour préciser ce point particulier des spectres d'absorption des métaux, il faudrait faire entrer en ligne de compte les valeurs des pouvoirs réflecteurs pour les différentes longueurs d'onde, dans les conditions mêmes où ont été faites les mesures d'absorption.

Nous avons pensé que, si les métaux purs ne pouvaient pas être employés pour la confection de coins photométriques dans l'ultra-violet, parce que insuffisamment neutres, on aurait pu reprendre la méthode préconisée par Artigas, qui consiste à compenser la trop faible absorption du métal dans une région donnée par celle d'un autre métal, particulièrement absorbant dans cette région.

Avec la possibilité d'employer le platine ou le palladium, que l'on se procure aisément en plaques ou en fils, et qui se pulvérisent très facilement, il n'y a plus lieu de chercher une solution compliquée du problème que nous nous étions posé.

Toutefois, nous avons essayé de voir dans quelles proportions un mélange de deux métaux différemment absorbants absorbe lui-même.

Nous avons fait quelques essais avec l'or et l'argent, dont les courbes de transparence suivent, dans la région 3500-4500, des trajets nettement opposés.

Pour préparer des couches mixtes d'argent et d'or, nous avons employé une double cathode représentée sur la figure 36. Elle comprend une cathode

d'argent C_1 et une cathode d'or C_2 identique à la première. Les deux cathodes sont montées aux extrémités d'une tige qui leur amène le courant. Toutes les parties autres que les surfaces inférieures des cathodes sont recouvertes par des tubes de verre et des lames de mica. Une lame de mica placée entre les deux cathodes empêche le métal de l'une de se pulvériser sur l'autre. Au-dessous de la double cathode, on place une rangée de lames de quartz

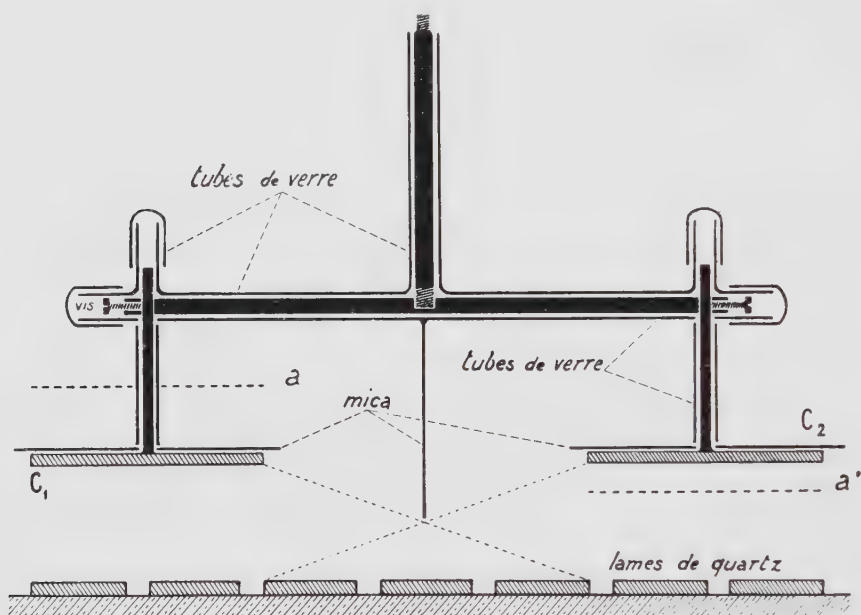


FIG. 36. — Support à double cathode pour la préparation de films bimétalliques.

identiques qui reçoivent vers les extrémités de la rangée du métal pur, et vers le milieu le mélange des deux métaux.

Comme l'or et l'argent, toutes conditions égales, ne se pulvérisent pas à la même vitesse, les quantités de chaque métal ne sont pas les mêmes à une même distance des cathodes.

On peut égaliser les dépôts en plaçant les cathodes à des distances différentes des lames de quartz; pour cela, les cathodes sont montées sur des tiges couissant dans la monture et que l'on peut immobiliser par des vis. On peut, par exemple, faire une pulvérisation en plaçant les deux cathodes en a et a' .

Voici les résultats obtenus avec trois films mixtes d'or et d'argent;

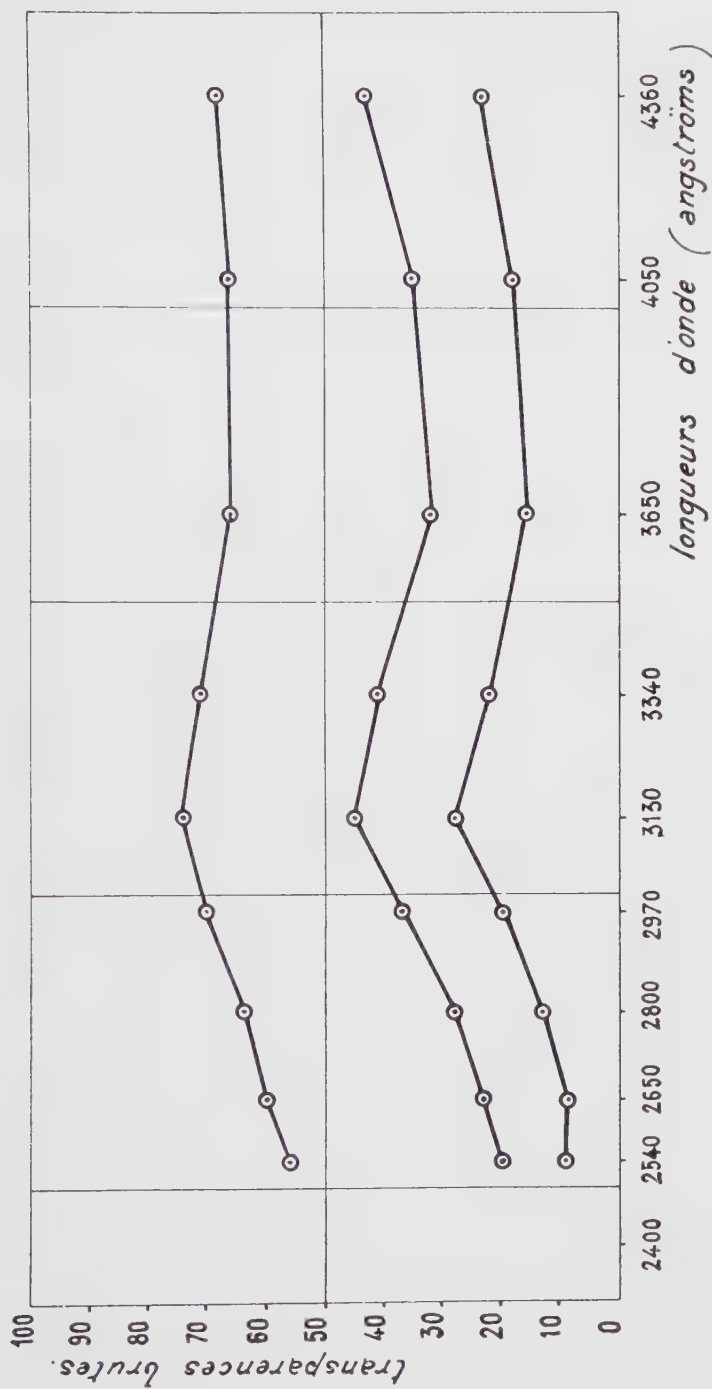


FIG. 37. — Courbes de transparence de films mixtes d'Or et d'Argent.

on voit que le maximum de transparence de l'argent dans la région 3150 est très atténué et que la pente des courbes des deux métaux purs, dans la région 3500-4500 peut devenir nulle sensiblement.

MÉLANGES ARGENT-OR. — Figure 37.

Longueurs d'onde	Film 1	Film 2	Film 3
2400 A.			
2540	9	20	56
2650	9	23	60
2800	13	28	64
2970	20	37	70
3130	28	45	74
3340	22	41	71
3650	16	32	66
4050	18	35	66
4360	23	43	68

Nous avons aussi essayé de comparer l'absorption d'un alliage de cuivre et zinc avec celles des métaux purs qui le constituent. Si les constituants se pulvérisaient de la même manière, cette méthode eût peut-être présenté quelque intérêt pour l'étude des alliages. Nos essais n'ont rien donné d'intéressant : avec des laitons, par exemple, on retrouve l'absorption du cuivre prédominante dans celle de films pulvérisés.

C'est cette remarque qui nous a conduits à l'étude des propriétés des alliages au point de vue de leur pulvérisation cathodique.

TROISIÈME PARTIE

EMPLOI DE LA PULVÉRISATION CATHODIQUE EN MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE

Le premier travail méthodique sur la pulvérisation des alliages a été publié en 1925 par J. Mazur [7].

Cet auteur a étudié simultanément les cathodes et les films obtenus. Il a opéré sur quelques métaux purs (Cu, Sn, Te) et sur des alliages ayant les compositions suivantes :

a) Alliages de métaux non miscibles :

Al-25 % — Sn-75 %
Al-50 % — Sn-50 %
Al-75 % — Sn-25 %
Bi-90,6 % — Cd- 9,4 %
Bi-13,4 % — Cd-86,6 %

b) Alliages de métaux donnant un composé (quelquefois très caractéristique) :

Sb-30 % — Sn-70 %
Sb-90 % — Sn-10 %
Sb- 9 % — Sn-91 %
Zn-51,3 % — Sb-(48,7)

c) Alliages de métaux formant plusieurs composés :

Al- 3 % — Cu-97 %
Al-10,5 % — Cu-89,5 %
Cu-67 % — Sn-33 %
Cu-42,5 % — Sn-57,5 %

La pulvérisation de ces alliages s'effectue dans un ballon de 25 centimètres de diamètre, muni de quatre tubes latéraux : l'un reçoit l'anode en aluminium; le deuxième, muni d'un bouchon rodé, permet d'introduire la cathode interchangeable; le troisième, rodé également, sert à introduire une plaque en quartz ou un creuset de platine pour recueillir le métal pulvérisé en vue de son dosage chimique; le quatrième tube relie le ballon avec le reste de l'appareil.

Un osmorégulateur en palladium permet de faire entrer dans le ballon de l'hydrogène pur.

Un manomètre et un tube de Geissler servent à la surveillance du vide obtenu au moyen d'une pompe de Gaede et d'une pompe de Langmuir; la pression pendant la pulvérisation est comprise entre 0,1 et 1,2 millimètres. Avant de faire la pulvérisation, on fait circuler un courant d'hydrogène dans l'appareil et on fait passer la décharge pour enlever les gaz occlus.

Les cathodes sont formées par des disques d'alliage de 12 millimètres de diamètre et de 5 millimètres d'épaisseur. Un couple thermoélectrique montre que la température moyenne de la cathode reste inférieure à 300°; cependant, les températures locales au voisinage de la surface doivent être bien supérieures.

La surface de la cathode, qui est brillante au début, devient de plus en plus mate et granuleuse. Si l'alliage contient des quantités notables de gaz occlus, ceux-ci en se dilatant, détachent des grains de métal dont le diamètre peut atteindre 19 m μ .

Si la température de la cathode augmente, il peut arriver que le composant le plus fusible fonde en partie : avec un alliage Al 25 %. Sn 75 %, on voit nettement sur la cathode des traces d'étain fondu.

J. Mazur donne dans son mémoire un certain nombre de reproductions de microphotographies, mais qui ont trait surtout à l'étude des films pulvérisés.

L'observation microphotographique de la cathode elle-même montre que les impuretés du métal qui la constitue peuvent être décelées facilement par les irrégularités de la surface après pulvérisation. On constate aussi que les bords de la cathode sont plus vite désagrégés que le centre : nous donnons plus loin deux microphotographies montrant nettement ce phénomène (pl. XIV, fig. 3 et 4).

Une partie fort intéressante du travail de Mazur est l'étude comparative de la composition du film et de celle de la cathode. Comme les métaux se pulvérisent à des vitesses différentes, on pouvait s'attendre à des écarts entre les deux compositions; en effet, on constate que si on pulvérise un alliage, le film a une composition différente de celle du métal pulvérisé.

D'après un travail de Holborn et Austin, si S_1 et S_2 sont les surfaces occupées par les deux constituants d'une cathode formée de deux métaux, on a :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{S_1}{S_2},$$

où M_1 , M_2 sont les masses pulvérisées de chaque métal,

A_1 , A_2 les poids atomiques correspondants,

n_1 , n_2 les valences de chaque métal.

Le rapport des surfaces S_1/S_2 s'obtient facilement dans le cas d'un alliage où les deux métaux sont entièrement miscibles et ne forment pas de composé.

Si l'alliage est homogène, on aura :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{d_1}{d_2},$$

d_1 et d_2 étant les densités des composants et m_1 , m_2 leurs masses respectives. On a $m_1/m_2 = a$, avec $\frac{S_1}{S_2} = a \cdot \frac{d_2}{d_1}$,

Pour pouvoir analyser le film formé, Mazur place la cathode à l'intérieur d'un creuset en platine, et fait l'analyse chimique du dépôt, préparé en quantité assez importante.

Si on emploie comme cathode un alliage de cadmium et de bismuth, métaux qui ne donnent pas de composé, on se trouve dans le cas des deux métaux juxtaposés et soumis aux mêmes conditions de pulvérisation. Les deux métaux pris isolément se pulvérisent de façon assez semblable : on devrait donc retrouver pour le film la composition de la cathode.

Deux séries de mesures de Mazur montrent qu'il en est bien ainsi.

Pour un alliage de cadmium-bismuth : Cd-86,6 % — Bi-13,4 %, le rapport des masses des deux métaux dans la cathode est 7,33.

L'analyse d'un film obtenu avec cette cathode montre que sa composition est : Cd : 1,7747 gramme. Bi : 0,2435 gramme. Le rapport des masses est 7,3.

Pour un autre alliage, Cd-9,4 % — Bi : 90,6 %, pour lequel le rapport des masses est 8,4, l'analyse du film correspondant donne : Cd : 1,0976 gramme. Bi : 0,1292. Le rapport est 8,5.

On voit qu'il y a concordance parfaite entre les compositions de la cathode et celles des films qu'elle donne.

Si au lieu de prendre un alliage dont les constituants se pulvérisent ensemble et ne se combinent pas, on prend un alliage tel que Cu-42,5 % — Sn-57,5 %, où il peut se former une série de composés

chimiques, on constate une très grande dissymétrie entre la composition de la cathode et celle du film.

Avec l'alliage précédent, dans lequel le rapport des constituants est 4,83, Mazur a obtenu des films pour lesquels ce rapport est tombé à 0,74.

* * *

C.-S. Smith [10] a tenté d'utiliser pratiquement la pulvérisation cathodique pour l'attaque d'échantillons d'alliages destinés à la microphotographie.

Son appareil est simple : un flacon à large col est fermé par un bouchon dans lequel pénètrent l'anode et un tube par où on fait le vide et qui porte la cathode, formée d'un petit fragment de l'alliage. Le courant utilisé est de 15 mA. sous une tension de 2000 à 7500 volts. Cet appareil, pour être utilisé couramment en métallographie, devrait subir quelques modifications : par exemple, il faudrait supprimer le bouchon (liège ou caoutchouc) et le remplacer par un rodage.

Dans l'appareil tel que Smith l'a employé, un alliage eutectique cuivre-argent bien poli est décapé en 15 secondes ; les alliages cuivre-zinc en dix minutes. Smith fait remarquer que, dans l'attaque d'un alliage cuivre-argent à 45 pour 100 d'argent, la solution solide riche en cuivre, n'a pas la couleur rouge de ce métal, mais une teinte brun foncé : ceci confirme l'importance du remplacement du bouchon par un rodage en verre, car le cuivre a dû être noirci par les matières organiques du bouchon de liège ou en caoutchouc.

* * *

Nous avons cherché à montrer, sur des exemples très différents, quel usage on pourrait faire de la pulvérisation cathodique pour l'analyse microphotographique des alliages.

L'emploi d'un appareil à pulvérisation de grandes dimensions permet la désagréation simultanée d'un grand nombre d'échantillons. Il est évident que l'on ne peut opérer en même temps que sur des échantillons d'alliages de métaux se pulvérisant de la même façon. Par exemple, on ne pourrait désagréer à la fois un alliage à base de bismuth ou de plomb, et un alliage à base de zinc ; le premier serait beaucoup trop attaqué alors que le second le serait à peine.

Dans nos recherches, nous avons groupé les alliages par aptitudes à la pulvérisation.

Nous avons opéré sur les échantillons suivants :

1. Métaux purs, pris à divers états de traitement thermique ou mécanique : cuivre et zinc.
2. Alliages de métaux facilement fusibles et se pulvérisant très facilement : bismuth, plomb, étain, antimoine, etc...
3. Alliages à base de cuivre : laitons, bronzes.
4. Alliages du genre monétaire : cuivre-argent; cuivre-nickel.
5. Alliages de métaux peu facilement pulvérisables, à base d'aluminium ou magnésium.

Les alliages de métaux facilement fusibles ont été préparés au laboratoire à partir de métaux chimiquement purs.

La plus grande partie des autres alliages et métaux étudiés provenaient des collections d'échantillons métallographiques de la Société Dujardin, de Düsseldorf. La Maison Dujardin a bien voulu nous autoriser à mettre à contribution le remarquable ensemble de documents qu'elle a réuni sur les alliages, et à reproduire quelques photographies tirées de ses collections. Nous adressons à la Direction de cette Société tous nos remerciements.

Les échantillons d'alliages d'une même série sont placés sur une plaque de fer qui forme la cathode de l'appareil à pulvérisation. Contrairement au cas de la disposition habituelle qui ne s'explique que pour des raisons de commodité, la pulvérisation se fait du bas vers le haut, l'anode étant une plaque de fer placée à quelques centimètres de la surface des échantillons à pulvériser.

Le courant de pulvérisation est réglé d'après la surface de la cathode et la nature des alliages étudiés : avec les alliages de bismuth, d'étain, etc., le courant doit être plus faible que pour les laitons ou les bronzes. Dans le cas où le courant est trop intense, la corrosion de la surface est trop profonde, les microphotographies sont mauvaises, et si l'action du courant est prolongée, elle peut amener une fusion partielle des constituants de l'alliage.

La durée de pulvérisation nécessaire pour obtenir une bonne attaque des échantillons varie avec la nature des métaux : pour les alliages de la deuxième série (Bi, Pb, Sb, Sn, etc.), quelques minutes suffisent ; pour les laitons et bronzes, un quart d'heure à une demi-heure donnent de bons résultats ; avec les alliages d'aluminium ou de magnésium, il faut atteindre plus d'une heure avec un courant beaucoup plus intense.

La photographie des échantillons après attaque a été faite avec le microscope métallographique M. 11 de la maison Ernst Leitz, de Wetzlar. Cet appareil nous a été fort obligeamment prêté par M. Cogit, que nous remercions vivement.

Les microphotographies des planches suivantes n'ont subi aucune

PLANCHE I

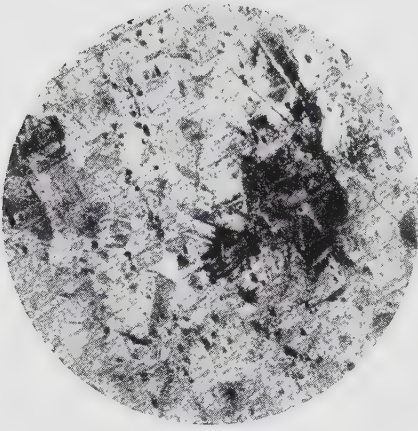


FIGURE 1
G : 60.

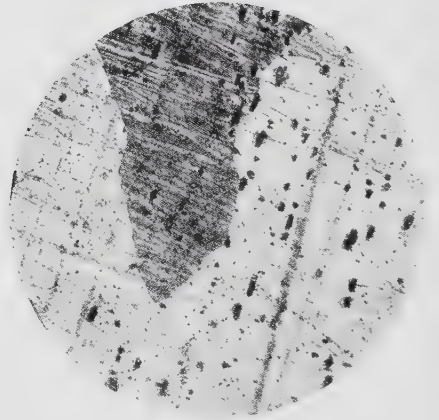


FIGURE 2
G : 60.

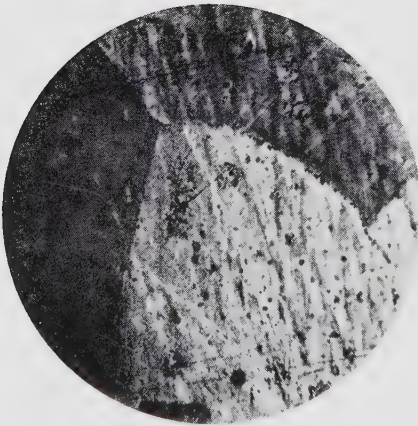


FIGURE 3
G : 60.



FIGURE 4
G : 60.

retouche; les originaux ont été obtenus sur des plaques 9/12 (Aviator, Crumière); on en a reproduit la partie centrale. Les photographies qui sont des reproductions de celles des collections Dujardin sont marquées (Cl. Duj.).

La composition des alliages est donnée en pourcentage; on pourrait arrondir les nombres donnant la composition de certains alliages, car, pour de telles recherches, la composition déterminée à 1 pour 100 près suffit amplement.

*
* *

Dans ce qui suit, nous donnons les caractéristiques des divers alliages étudiés, et les résultats de l'attaque cathodique ou de l'attaque chimique.

PLANCHE I

Figure 1. — Cuivre (à 99,26 %). Métal affiné, recuit à 800°. Pulvérisation pendant une demi-heure dans l'hydrogène.

Cristaux de cuivre bien formés, chacun étant corrodé.

Même résultat que par l'attaque au sulfate de cuivre ammoniacal.

Figure 2. — Même métal, chauffé longuement à 980°. Même pulvérisation. Les cristaux très gros englobent des inclusions de protoxyde de cuivre. Sur le métal non attaqué, les inclusions apparaissent de la même manière que sur cette photographie.

La pulvérisation ne modifie pas les inclusions de Cu_2O .

Figure 3. — Même métal brûlé. On voit, comme sur le métal non attaqué, l'eutectique $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$, sur un fond uni.

La pulvérisation fait apparaître les cristaux.

L'eutectique apparaît toutefois moins nettement que sur l'échantillon attaqué par le sulfate de cuivre ammoniacal.

Figure 4. — Cuivre électrolytique à 99,91 %.

Sur le métal non attaqué, on voit des cristallites de Cu_2O dans l'eutectique $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$. La pulvérisation fait apparaître les cristaux.

PLANCHE II

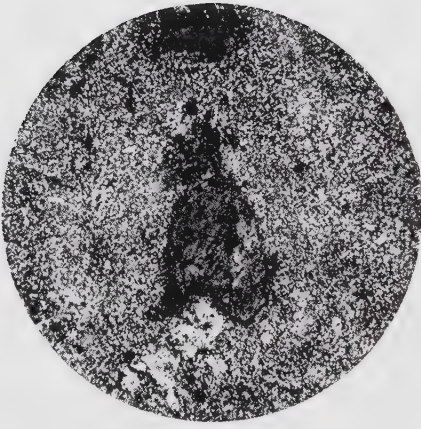


FIGURE 1
G : 60.

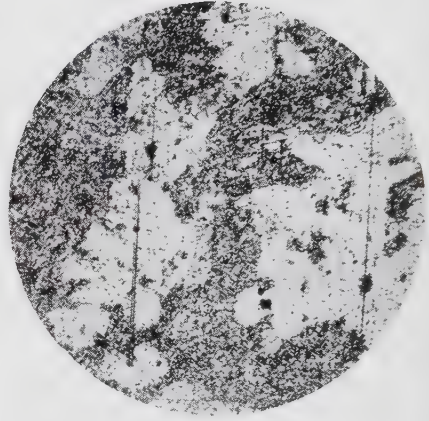


FIGURE 2
G : 60.



FIGURE 3
G : 100.



FIGURE 4
G : 80.

PLANCHE II

Figure 1. — Zinc à 99,17 %, brut de coulée. Pulvérisation : une demi-heure.

Sur le métal non attaqué, on voit de petites inclusions de plomb, plus foncées. Sur l'échantillon après attaque cathodique, on voit des cristaux de zinc entourant les inclusions de plomb. Pour avoir une bonne surface, il faut parfaitement décaper l'oxyde, et faire la pulvérisation dans l'hydrogène.

Figure 2. — Zinc affiné. La teneur en plomb est passée de 0,8 % à 0,01 %. On voit les cristaux de zinc, mais ils ne gardent pas les formes aiguës qu'ils ont par attaque chimique. La texture de la cathode est plus grenue.

Figure 3. — Zinc (93,76 %); Plomb (1,68 %); Fer (4,53 %).
Attaque chimique par une solution alcoolique d'acide nitrique (Cl. Duj.).

Figure 4. — Même échantillon.
Attaque cathodique (une demi-heure dans hydrogène).
Sur les deux clichés, on voit des cristaux d'un composé Fer-Zinc, apparaissant en plus clair sur un fond de cristaux de zinc pur.
Seuls ces derniers cristaux sont pulvérisés; l'apparence est très nette, surtout à cause des rayures de l'échantillon qui différencient nettement la partie non attaquée.

PLANCHE III

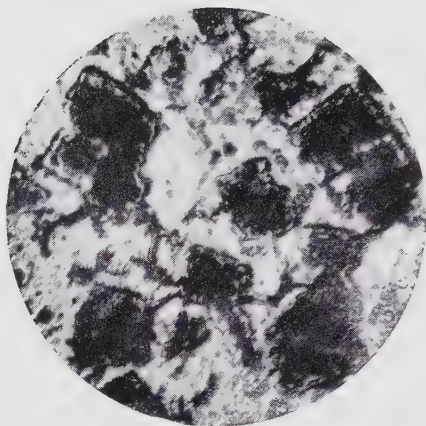


FIGURE 1
G : 200.

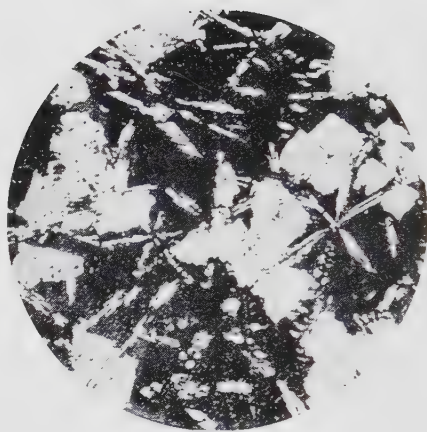


FIGURE 2
G : 100.



FIGURE 3
G : 80.



FIGURE 4
G : 60.

PLANCHE III

- Figure 1. — Alliage Antimoine-Étain, à 80 % d'étain.
Pulvérisation cathodique de cinq minutes (sous hydrogène).
Sur un fond riche en étain, apparaissent des cristaux cubiques d'une combinaison Sb-Sn. Ce sont ces cristaux qui se pulvérisent.
- Figure 2. — Alliage : Étain 73,75; Antimoine 17,53; Cuivre 8,70 (anti-friction) (Cl. Duj.).
Attaque par la solution alcoolique d'acide nitrique à 2 pour 100.
Sur un fond riche en étain, apparaissent les cristaux cubiques de la combinaison SbSn, et les aiguilles claires d'un composé riche en cuivre.
- Figure 3. — Même alliage que figure 2. Attaque cathodique pendant 15 minutes.
Le fond d'étain et les cristaux de SbSn se confondent; seules apparaissent les aiguilles de l'autre composé.
La pulvérisation cathodique donne ici un moins bon résultat que l'attaque chimique.
- Figure 4. — Alliage Plomb-Bismuth, à 81 % de bismuth.
Attaque cathodique de une demi-heure.
Les cristaux de bismuth entourés d'eutectique apparaissent nettement.
Leur surface au polissage rayée montre qu'ils ne se pulvérisent pas aussi vite que l'eutectique.

PLANCHE IV

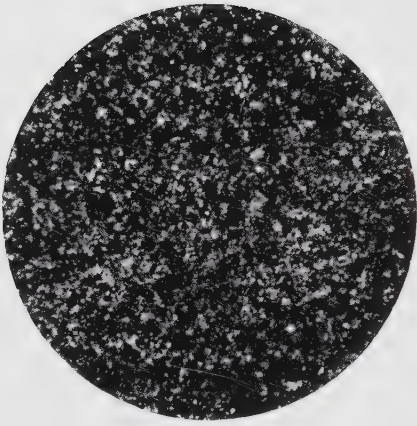


FIGURE 1
G : 60.

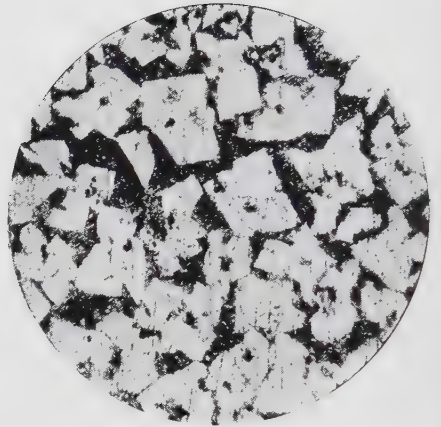


FIGURE 2
G : 60.

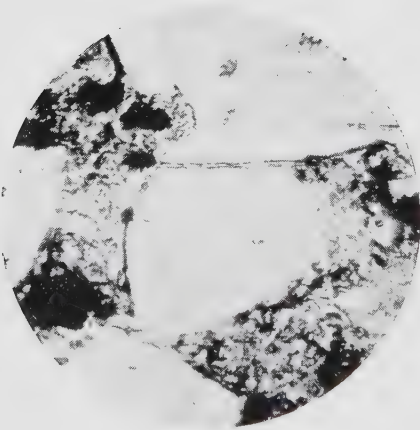


FIGURE 3
G : 200.

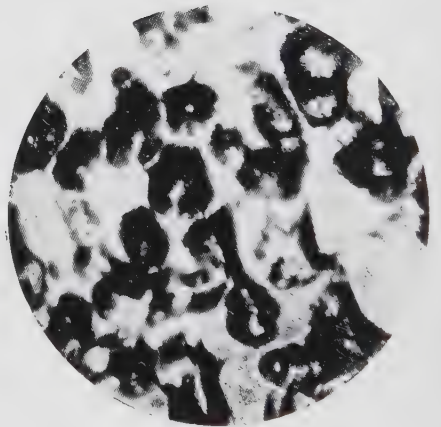


FIGURE 4
G : 200.

PLANCHE IV

- Figure 1. — Alliage Plomb — Bismuth à 71 % de plomb.
Attaque cathodique de une demi-heure.
L'échantillon a pris un aspect poudreux; on ne voit qu'un fond très important d'eutectique, qui s'est pulvérisée uniformément. Remarquer la différence avec le cas précédent.
- Figure 2. — Alliage Étain-Bismuth, à 80 % de bismuth.
Attaque cathodique d'une demi-heure, sous hydrogène.
On voit des cristaux de bismuth non attaqués, entourés d'eutectique qui s'est bien pulvérisé.
- Figure 3. — Même alliage que le précédent; trois fois plus grossi. On voit mieux l'attaque qui rend poudreuses les parties de l'eutectique.
- Figure 4. — Alliage Étain-Bismuth à 80 % d'étain.
Attaque cathodique d'une heure.
Il n'y a plus trace de cristaux : les parties arrondies montrent que les cristaux ont subi un commencement de fusion.

PLANCHE V



FIGURE 1
G : 60.

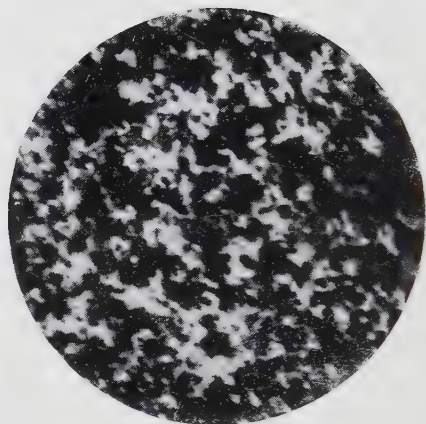


FIGURE 2
G : 600.

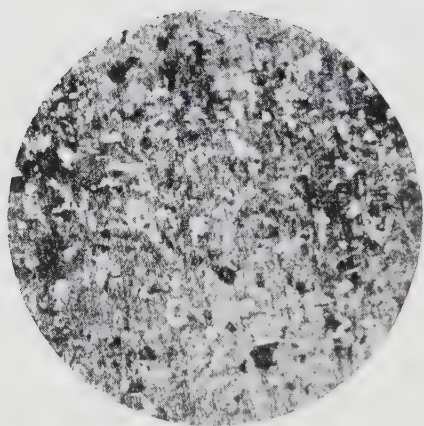


FIGURE 3
G : 60.

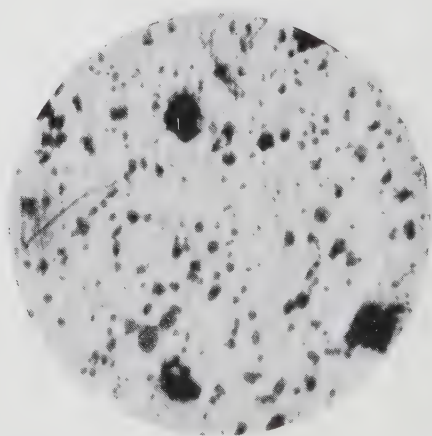


FIGURE 4
G : 600.

PLANCHE V

- Figure 1. — Alliage Cuivre-Zinc à 60 % de cuivre (Bidault).
Attaque cathodique pendant six heures.
Mélange de deux solutions solides α et β .
Dans l'attaque par le perchlorure de fer acide, la solution solide α n'est pas attaquée. On y voit mieux la constitution. Ici, les deux constituants α et β se pulvérisent de même.
- Figure 2. — Alliage Cuivre-Zinc à 90 % de cuivre (Bimétal).
Pulvérisation pendant cinq heures dans l'hydrogène.
Il n'y a plus dans ce cas qu'une la solution seule, qui se pulvérise uniformément donnant à la cathode l'aspect poudreux.
- Figure 3. — Même alliage que précédemment, mais attaqué par électrolyse dans de l'eau acidulée.
Il n'y a pas d'aspect poudreux comme précédemment. Les cristaux α apparaissent.
- Figure 4. — Alliage de Cuivre à 72 % et Zinc (28 %) (Bimétal).
Cet alliage a été chauffé, puis brossé. La surface porte des traces d'oxyde, que la pulvérisation met en relief.

PLANCHE VI



FIGURE 1
G : 100.



FIGURE 2
G : 80.

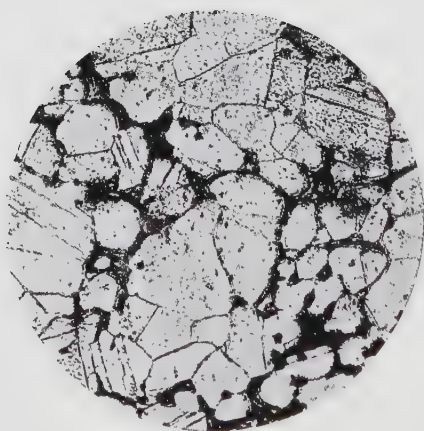


FIGURE 3
G : 300.

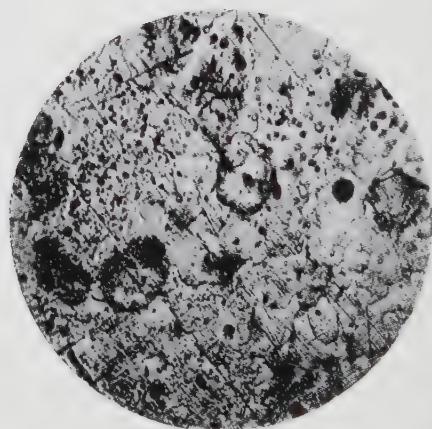


FIGURE 4
G : 300.

PLANCHE VI

- Figure 1. Alliage Cuivre : 63,77; Zinc, 35,38; Plomb, 0,38; Fer, 0,26.
(Cl. Duj.) (laiton trempé à l'eau à 850°).
Attaque par la solution alcoolique de chlorure de fer à 5 %.
On voit des cristaux de composants $\alpha + \beta$ et α .
- Figure 2. Même échantillon que précédent.
Attaque cathodique pendant quatre heures (hydrogène).
On a exactement la même apparence que dans l'attaque chimique précédente.
- Figure 3. Alliage Cuivre 60,44; Zinc, 38,84; Plomb, 0,58; Fer, 0,03.
(Cl. Duj.) (laiton filé à chaud à la presse).
Attaque comme figure 1.
Cristaux α et β ; eutectoïde $\alpha + \gamma$.
- Figure 4. — Même échantillon que précédent.
Attaque cathodique quatre heures, dans hydrogène.

PLANCHE VII

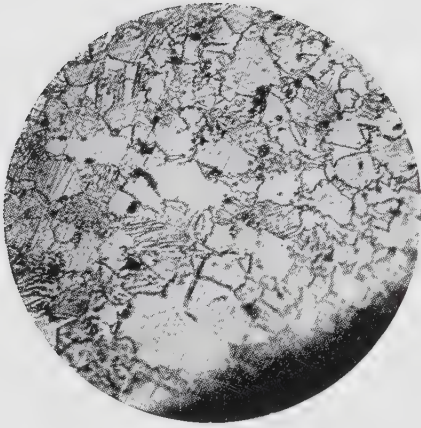


FIGURE 1
G : 200



FIGURE 2
G : 300.



FIGURE 3
G : 200.

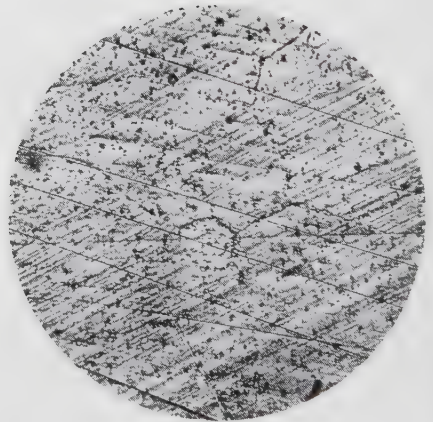


FIGURE 4
G : 80.

PLANCHE VII

Figure 1. — Alliage Cuivre, 60,44; Zinc, 38,84; Plomb, 0,58; Fer, 0,03 (laiton trempé à l'eau à 850°).

Mélange de cristaux α et β ; la différenciation est moins nette que par attaque avec le perchlorure de fer à 5 %.

Figure 2. — Alliage Cuivre, 58,48; Zinc, 39,80; Plomb, 1,13; Fer, 0,32. (Cl. Duj.) (laiton filé à chaud à la presse).

Attaque par le perchlorure de fer.

Mélange de cristaux α (en clair) et β et d'eutectoïde $\alpha + \gamma$.

Figure 3. — Même échantillon que précédent.

Attaque cathodique de quatre heures.

Les cristaux α se pulvérisent moins vite que le reste.

La différenciation se fait mieux par attaque chimique.

Figure 4. — Alliage précédent, trempé à l'eau à 850°. Même attaque cathodique.

On voit de gros cristaux β . Les petits points noirs sont des inclusions de plomb qui se pulvérisent.

Ici, l'attaque par le perchlorure de fer est meilleure, car elle met plus nettement en évidence les cristaux β .

PLANCHE VIII



FIGURE 1
G : 250.



FIGURE 2
G : 200.



FIGURE 3
G : 100.



FIGURE 4
G : 80.

PLANCHE VIII

Figure 1. — Alliage Cuivre, 57,10; Zinc, 37,24; Aluminium, 1,60; Manganèse 2,11; Fer, 0,15.

(Cl. Duj.). Bronze filé à chaud à la presse.

Attaque par la solution alcoolique de perchlorure de fer.

Figure 2. — Même échantillon que précédent.

Attaque cathodique pendant cinq heures.

On a ici une différence très nette des deux attaques : dans la figure 1, on voit des cristaux β ; des traces de cristaux α et des cristaux d'une combinaison Mn-Si-Al.

L'attaque cathodique ne différencie plus les cristaux α et β , mais les cristaux de la combinaison trimétallique apparaissent plus nettement que par attaque chimique : les composés α et β se pulvérisent ensemble ; la combinaison résiste.

C'est ici un des plus beaux exemples de différence entre l'attaque chimique et l'attaque cathodique.

Figure 3. — Alliage : Cuivre, 93,80; Étain, 5,99; Plomb, 0,40; Phosphore, 0,02 (Cl. Duj.) (bronze phosphoreux coulé en coquille).

Attaque par le sulfate de cuivre ammoniacal dans l'ammoniaque.

Cristaux α . Mélange non homogène.

Figure 4. — Même échantillon que précédent.

Attaque cathodique pendant cinq heures (hydrogène).

Pas de différenciation sensible : tous les composants semblent se pulvériser de la même manière.

PLANCHE IX

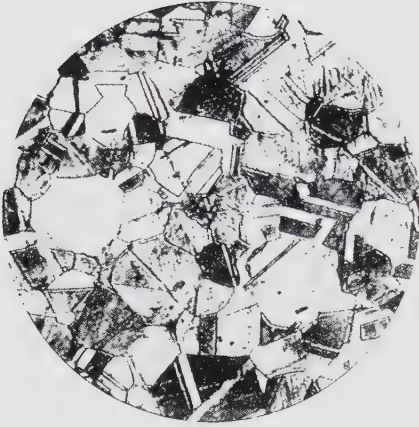


FIGURE 1
G : 100.

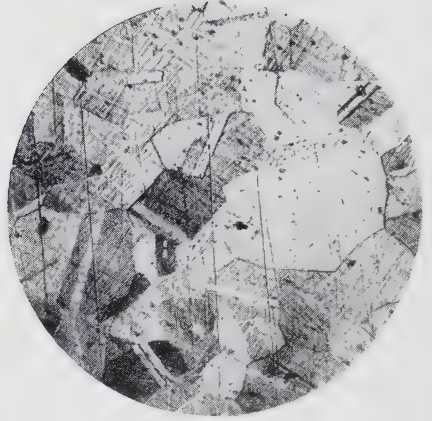


FIGURE 2
G : 80.

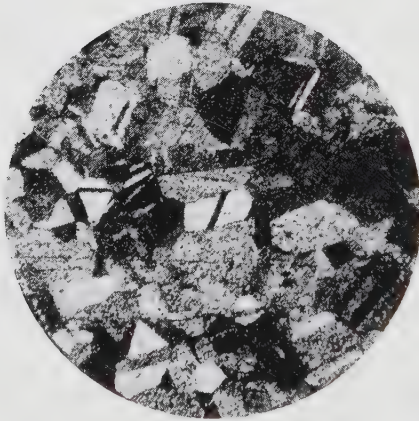


FIGURE 3
G : 60.

PLANCHE IX

- Figure 1. — Alliage précédent, laminé et recuit à 750° (Cl. Duj.).
Attaque par le sulfate de cuivre ammoniacal.
Cristaux homogènes.
- Figure 2. — Même échantillon que le précédent.
Attaque cathodique de cinq heures (hydrogène).
Résultat semblable à celui de l'attaque chimique, la corrosion étant relativement faible.
- Figure 3. — Même échantillon.
Attaque électrolytique dans l'eau acidulée.
Même résultat que par attaque chimique, mais meilleur que celui de l'attaque cathodique.

PLANCHE X

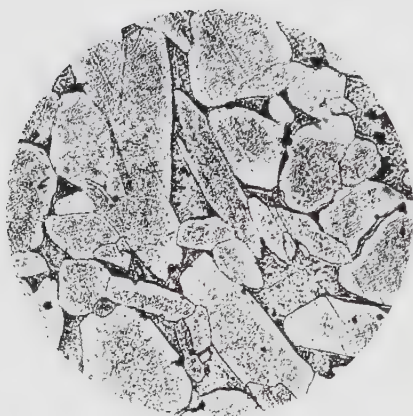


FIGURE 1
G : 300.

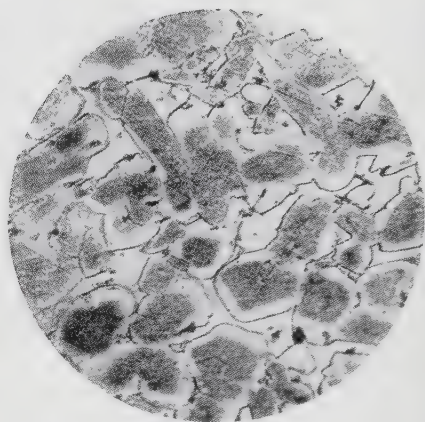


FIGURE 2
G : 250.



FIGURE 3
G : 60.

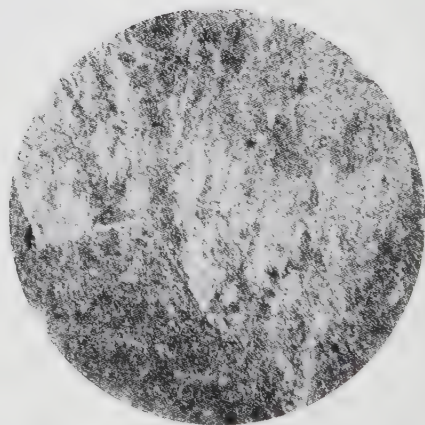


FIGURE 4
G : 60.

PLANCHE X

- Figure 1. — Alliage : Cuivre, 56,14; Zinc, 38,98; Fer, 1,34; Plomb, 0,17;
Manganèse, 3,18.
Laiton forgeable coulé (Cl. Duj.).
Attaque par le perchlorure de fer.
Cristaux α et eutectoïde $\alpha + \gamma$.
- Figure 2. — Même échantillon que précédent.
Attaque cathodique de quatre heures.
Résultat exactement semblable au précédent.
- Figure 3. — Alliage Argent-Cuivre à 60 % d'argent.
Attaque cathodique de une heure et demie.
- Figure 4. — Alliage Argent-Cuivre à 80 % d'argent.
Attaque cathodique de une heure et demie.

PLANCHE XI

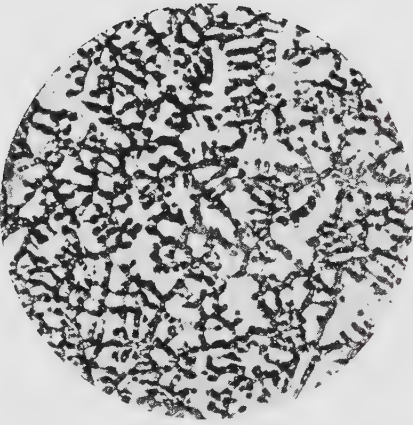


FIGURE 1
G : 100.

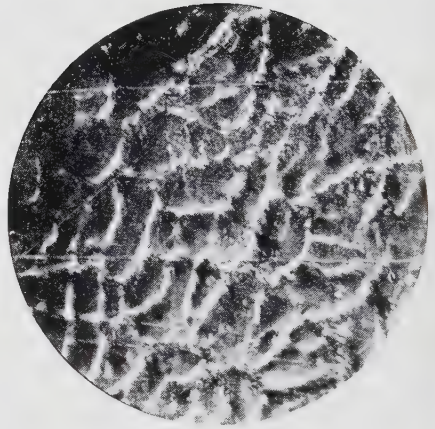


FIGURE 2
G : 80.

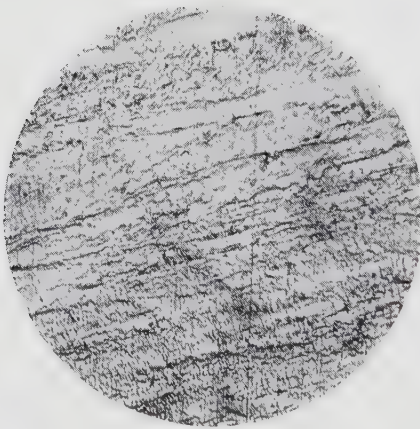


FIGURE 3
G : 100.

PLANCHE XI

Figure 1. — Alliage : Cuivre, 74,56; Nickel, 25,26; Fer, 0,17 (Cl. Duj.).
Attaque par le perchlorure de fer alcoolique.

Figure 2. - Même échantillon que précédent.
Attaque cathodique de cinq heures.
Sur le métal non attaqué, on voit des scories fines et des pellicules d'oxyde. Ces détails apparaissent mal sur le métal attaqué chimiquement, mais viennent bien sur le métal attaqué par pulvérisation cathodique.

Figure 3. Alliage : Cuivre-Nickel à 75,40 de cuivre.
Attaque cathodique de deux heures.
L'alliage comprend du cuivre, du nickel et une solution solide :
la constitution paraît mal sur le métal après pulvérisation.

PLANCHE XII



FIGURE 1
G : 200.

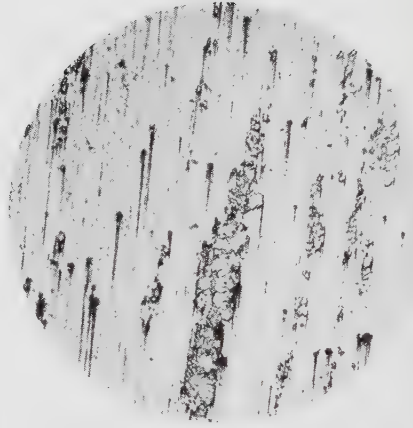


FIGURE 2
G : 80.



FIGURE 3
G : 250.

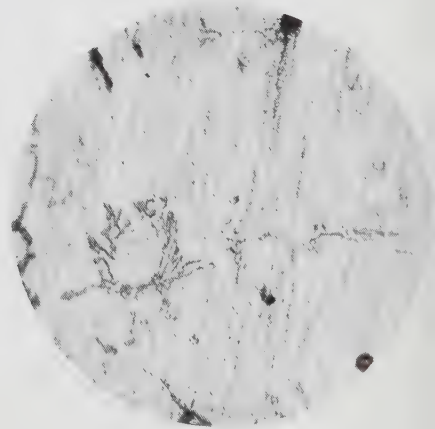


FIGURE 4
G : 300.

PLANCHE XII

Figure 1. — Alliage : Magnésium, 98,61; Cuivre, 1,10; filé à chaud à la presse et recuit à 400°.

Après six heures de pulvérisation, pas trace de constitution.

Figure 2. — Alliage Duralumin affiné (Aluminium, 94,22; Cuivre, 4,12; Fer, 0,36; Manganèse, 0,44; Silicium, 0,38; Magnésium, 0,48). Sur le métal non attaqué, on voit des cristaux de la combinaison Fe-Al^3 et des restes de Cu-Al^2 non dissous.

Après attaque cathodique de six heures, comme le montre la figure, on ne voit pas d'autres détails; l'alliage ne se pulvérise pas. L'attaque à l'acide fluorhydrique montre mieux la constitution.

Figure 3. — Alliage Aluminium, 94,21; Nickel, 4,93, coulé.

Après pulvérisation cathodique de cinq heures, on voit les cristaux de la combinaison NiAl^3 sur un fond d'aluminium. La différence avec le métal non attaqué n'est pas grande.

Figure 4. — Alliage : Aluminium, 87,03; Zinc, 9,77; Cuivre, 1,98; Fer, 0,87; silicium, 0,125.

Après attaque cathodique de six heures, les cristaux de la combinaison Fe Al^3 semblent être creusés; le fond n'est pas pulvérisé. L'attaque à la soude caustique à 10 % montre deux espèces de cristaux, ceux de CuAl^2 et ceux de FeAl^3 .

PLANCHE XIII



FIGURE 1
G : 500.



FIGURE 2
G : 300.

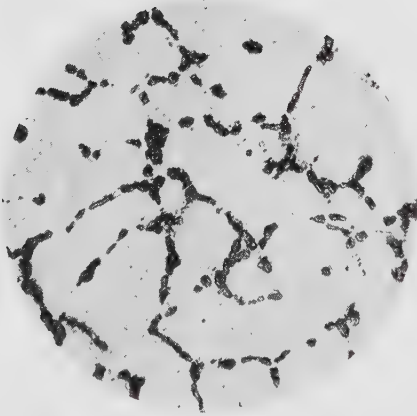


FIGURE 3
G : 100.



FIGURE 4
G : 80.

PLANCHE XIII

Figure 1. — Alliage Aluminium, 85,21; Fer, 1,20; Silicium, 12,64.
Métal affiné (Cl. Duj.).

Attaque par la solution de soude caustique à 10 %.

On voit sur un fond d'eutectique Al-Si, des dendrites d'aluminium.

Figure 2. — Même échantillon que le précédent.

Attaque cathodique de six heures.

Le fond d'eutectique AlSi apparaît beaucoup plus attaqué que les dendrites d'aluminium qui n'ont même pas perdu leurs rayures.

Figure 3. — Alliage Aluminium, 86,28; Cuivre, 7,92; Étain, 4,87; Fer, 0,77; Silicium, 0,30.
(Cl. Duj.).

Attaque par une solution d'acide picrique à 4 %.

On voit des cristaux de la combinaison CuAl^2 sur un fond aluminium-étain.

Figure 4. — Même échantillon que précédemment.

Attaque cathodique de cinq heures.

Le fond aluminium-étain s'est pulvérisé; les cristaux de CuAl^2 n'ont pas suivi.

PLANCHE XIV

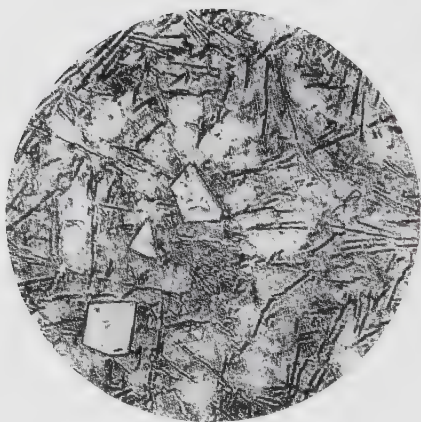


FIGURE 1
G : 100.



FIGURE 2
G : 80.

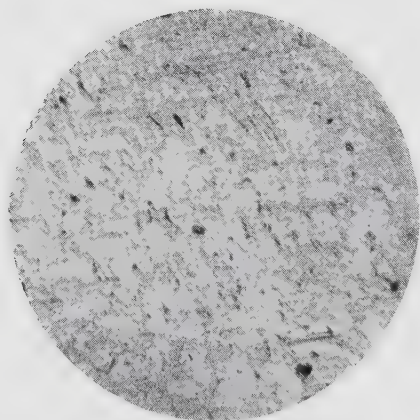


FIGURE 3
G : 80.

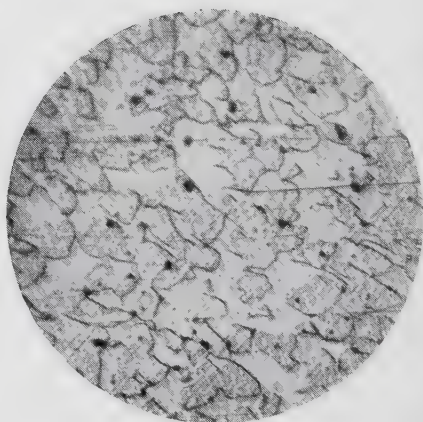


FIGURE 4
G : 80.

PLANCHE XIV

Figure 1. — Alliage Aluminium, 85,47; Silicium, 12,23; Fer, 1,46 (Cl. Duj.).
Attaque par la soude caustique à 10 %.

On voit de beaux cristaux de silicium sur un fond d'eutectique Al-Si.

Figure 2. — Même échantillon que précédent.

Attaque cathodique de six heures.

Les cristaux de silicium apparaissent plus nettement sur le fond uni de l'eutectique.

* * *

Mazur avait remarqué dans son travail sur la pulvérisation des alliages que les cathodes sont plus vite attaquées vers leurs bords que vers le centre.

Nous avons maintes fois vérifié ce fait, qui est d'ailleurs plus facile à observer avec des cathodes en alliages qu'avec des cathodes en métal pur.

Les figures 3 et 4 de la planche XIV représentent deux microphotographies d'une même cathode de laiton, prises, l'une vers le bord (fig. 4), l'autre vers le milieu (fig. 3). La différence de corrosion apparaît nettement. La zone où l'attaque est plus profonde ne s'étend sur les lisières de la cathode qu'à quelques millimètres du bord, 2 à 3 au plus.

On pourrait s'étonner des longues durées de pulvérisation que nous avons employées pour certains alliages. Il ne faut pas oublier que la cathode portant les petits échantillons à corroder mesure 18 centimètres sur 10. La densité de courant est donc très faible. Dans un appareil qui serait destiné spécialement aux attaques cathodiques d'échantillons pour la métallographie microscopique, on pourrait atteindre des densités de courant considérables et la pulvérisation d'un même alliage pourrait alors ne pas dépasser une demi-heure, peut-être même un quart d'heure.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

PREMIÈRE PARTIE. — Nous avons déterminé comment se répartissent les densités optiques des dépôts métalliques pulvérisés sur des lames de verre planes inclinées sous une cathode horizontale. On a fait varier les distances de la lame à la cathode et son inclinaison par rapport à celle-ci.

Avec une cathode et une lame-support de film planes, on ne peut pas obtenir sans une étude préalable des films dégradés de grande longueur, pour lesquels la densité optique varie linéairement avec les distances mesurées sur le film.

Mais la construction du réseau des courbes de répartition des densités des films dans la cloche, pour les diverses inclinaisons de la lame-support, peut permettre de trouver les positions à donner aux lames pour obtenir un dégradé conforme à une loi donnée, même linéaire.

Ces courbes de répartition des densités montrent que pour les faibles inclinaisons sur l'horizontale, c'est-à-dire pour les lames se trouvant sur toute leur longueur au voisinage de la limite de l'espace obscur qui s'étend sous la cathode, la répartition des dépôts est très irrégulière. Il en est de même avec des coins plus inclinés, pour la partie de ces coins voisine de cette région de la décharge.

Ceci confirme l'observation souvent faite que, pour qu'un film pulvérisé soit de bonne qualité (bon pouvoir réflecteur, uniformité, etc.), il faut que son support soit placé nettement en dehors de l'espace obscur. Dans la préparation des coins cathodiques, il ne faut donc pas que l'extrémité pénètre dans cet espace : ceci impose à l'appareil de très grandes dimensions.

* * *

DEUXIÈME PARTIE. — Nous avons étudié la transparence dans l'ultra-violet des métaux suivants, préparés en films d'épaisseurs différentes :

Argent, Cuivre, Bismuth, Molybdène, Nickel, Or, Palladium, Platine, Plomb, Zinc.

Les pulvérisations ont été faites dans l'air et dans l'hydrogène.

Les mesures de transparence ont été faites par photométrie photographique pour des groupes de radiations ayant comme longueurs d'onde moyenne celles des raies du spectre du mercure.

Peu de métaux peuvent servir à préparer des coins absorbants parfaitement neutres dans tout le spectre ultra-violet. Dans les régions étroites de ce spectre, on pourrait employer, sous des épaisseurs convenables :

de 2800 à 3200 Å : Cuivre;

de 2400 à 2700 Å : Molybdène;

de 2400 à 3000 Å : Nickel;

de 3300 à 3600 Å : Or.

Sur toute la longueur du spectre, entre 2400 et 4000 Angströms, on peut utiliser le platine ou le palladium.

Ces deux métaux offrent en outre, pour cet usage, l'avantage d'une grande facilité de pulvérisation et leurs films ont une très bonne stabilité.

En appliquant à des films de palladium ou de platine sur quartz les indications données par les courbes de la première partie de notre exposé, on peut construire facilement les coins pour l'ultra-violet.

* * *

TROISIÈME PARTIE. — La désintégration cathodique des alliages permet de préparer facilement des échantillons destinés à l'étude microscopique. La méthode est relativement simple à mettre en œuvre, car si elle nécessite un appareillage important (cloche à pulvérisation, pompes à vide, transformateur, etc.), on peut, d'un seul coup, préparer un très grand nombre d'échantillons, et dans des conditions rigoureusement identiques.

L'attaque cathodique offre plus de latitude d'emploi que l'attaque chimique. En modifiant le gaz résiduel et sa pression, l'intensité du courant, la durée de pulvérisation, on peut faire varier l'attaque entre des limites très écartées : la corrosion peut être lente et superficielle, ou bien violente et profonde.

Les observations de métallographies faites avec de nombreux échantillons d'alliages ont conduit aux résultats suivants :

1° Avec un métal pur, la pulvérisation fait apparaître les cristaux qui, dès lors, ne semblent pas se pulvériser à la même vitesse selon leur orientation.

Si le métal contient des inclusions d'oxyde ou de mélanges métal-oxyde, celles-ci apparaissent très nettement après corrosion cathodique.

Si la surface d'un métal est oxydée, elle ne se pulvérise pas, ou seulement très lentement par rapport au métal pur ;

2° Dans un alliage binaire où l'on distingue deux métaux qui ne sont pas combinés entre eux, chaque métal se pulvérise comme s'il était seul : une pulvérisation très légère peut alors mettre en évidence les cristaux du métal ayant la plus grande « pulvérisabilité » ;

3° Si dans un alliage $M_1 + M_2$, existe un composé $M_1 M_2$, celui-ci se pulvérise comme s'il était lui-même un métal distinct et pur, et à une vitesse plus ou moins grande que les métaux M_1 et M_2 purs.

Par exemple, avec du zinc contenant du fer, le composé (FeZn), reste en cristaux alors que le zinc pur se pulvérise et se creuse autour de ceux-ci.

Dans l'alliage Sn-Sb, où se forme le composé SnSb, ce sont les cristaux de ce composé qui se corrodent plus vite que ceux d'étain pur ;

4° Les eutectiques semblent se pulvériser en général plus vite que celui des constituants qui reste en cristaux dans l'alliage. Si l'alliage ne comprend que de l'eutectique, il se pulvérise de façon homogène et prend l'aspect poudreux ;

5° Dans la pulvérisation d'un alliage contenant un métal facilement fusible, celui-ci peut être porté à son point de fusion, et la forme habituelle des cristaux disparaît ;

6° En général, l'attaque cathodique donne des figures de corrosion semblables à celles de l'attaque chimique. Il y a des exceptions intéressantes : dans le cas d'alliages où peut se former un composé de trois métaux, les métaux purs et les composés binaires se pulvérisent ; seul, le composé ternaire semble rester inattaqué.

*
* *

Pour corroder les surfaces destinées à la métallographie microscopique, la pulvérisation cathodique peut être appliquée dans tous les cas d'alliages où l'un des métaux au moins peut se pulvériser. Elle ne s'applique plus, au moins dans les limites où nous avons opéré, aux alliages à base d'aluminium, de magnésium, et aux fers, fontes et aciers.

Si l'on remarque que, d'après des observations sûres, la vitesse de pulvérisation est sensiblement proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes, on voit que pour faire rapidement l'attaque superficielle d'un alliage on devra employer la tension la plus élevée possible.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. ANDANT. — Étude optique et électrique de la formation des pellicules métalliques par pulvérisation cathodique. *Revue Optique*, 6, 364, 1927.
- (2) F. ARTIGAS. — Sur l'application de la pulvérisation cathodique à la préparation de coins photométriques en platine. *Revue Optique*, 5, 217, 1926.
- (3) GOLDBERG. — Fabrication de coins photométriques en gélatine. *Zts. f. wiss. Phot.*, X, 1911.
- (4) HAGEN et RUBENS. — Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten. *Ann der Phys.*, 8, 432, 1902.
- (5) KIEHLE et SIEDENTOPF. — Sur la transparence de coins en platine projetés cathodiquement. *Zts. f. Phys.*, 58, 726, 1929.
- (6) LEBESGUE. — Étude d'un verre coloré par l'or et de dépôts d'or obtenus par pulvérisation cathodique. *Diplôme Études supér.*, n° 453, Paris, 1931.
- (7) J. MAZUR. — Pulvérisation cathodique des alliages (Rozpylanie katodowe stopow). *C. R. Soc. Pol. Phys.*, 12, 1, 1925.
- (8) E. PETTIT. — Transmission Properties of some Filters. *Astrophys. Journ.*, 66, 43, 1927.
- (9) SCHACHTSCHABEL. — Ein einfaches Verfahren zur Messung der Absorption in grossen Spektral bereich. *Ann. der Phys.*, 81, 929, 1926.
- (10) C. SMITH. — La désintégration cathodique utilisée comme méthode d'attaque en métallographie. *Engineering*, 124, 410, 1927.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE. — Étude de la répartition des films dans l'appareil à pulvérisation. Coins photométriques.....	9
DEUXIÈME PARTIE. — Étude de l'absorption des métaux dans le spectre ultra-violet.....	33
TROISIÈME PARTIE. — Emploi de la pulvérisation cathodique en métallo- graphie microscopique.....	63
BIBLIOGRAPHIE	101

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Recherches sur l'absorption de la lumière par l'atmosphère

Vu et approuvé :

Paris, le 25 septembre 1931.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

S CHARLÉTY.

Fontenay-aux-Roses. — 1931.

Imprimerie des *Presses Universitaires de France*. — LOUIS BELLENAND. — 2.035
